

**Chemie und Koordinationschemie
von Bismuttrifluoracetat
und
verwandten Verbindungen**

Vom Fachbereich Chemie
der Universität Kaiserslautern zur
Erlangung des akademischen Grades
„Doktor der Naturwissenschaften“
genehmigte

Dissertation

(D386)

Dipl.-Chem. Vera Reiland

Betreuer: Prof. Dr. W. Frank

Kaiserslautern 2000

Tag der wissenschaftlichen Aussprache: 7. Juli 2000

Dekan: Prof. Dr. S. Ernst

Promotionskommission:

Vorsitzender: Prof. Dr. S. Ernst

1. Berichterstatter: Prof. Dr. W. Frank

2. Berichterstatter: Prof. Dr. C. G. Kreiter

Die vorliegende Arbeit entstand zwischen September 1995 und Juli 2000 im Arbeitskreis von Prof. Dr. W. Frank im Fachbereich Chemie der Universität Kaiserslautern.

Herrn Prof. Dr. Frank danke ich für die interessante Themenstellung, die stete Unterstützung und die zahlreichen Diskussionen, die zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Meinen Eltern gewidmet

1 Einleitung	1
1.1 Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen	1
1.1.1 Trifluoracetate von Elementen der 15. Gruppe	2
1.1.1.1 Trifluoracetate von Phosphor, Arsen und Antimon	2
1.1.1.2 Trifluoracetate von Bismut	4

1.2 Metall-Aren-π-Komplexe	6
1.2.1 Aren-Komplexe von p-Block-Elementen	6
1.2.1.1 Trichlorobenzolbismut (9)	8
1.2.1.2 Tetrachloroaluminato(hexamethylbenzol)dichlorobismut (10)	9
2 Problemstellung	10
3 Eigene Ergebnisse	11
3.1 π- Aren-Komplexe des Bismuttrichlorids	11
3.1.1 Synthese und Eigenschaften von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)-bismut (16) und Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (17)	11
3.1.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (16)	12
3.1.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung	12
3.1.2.2 Die Festkörperstruktur von von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (16)	13
3.1.3 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (17)	17
3.1.3.1 Strukturlösung und -verfeinerung	17
3.1.3.2 Die Festkörperstruktur von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (17)	24
3.1.3 Vergleichende Betrachtung der Bi-Aren-Wechselwirkungen in 16 , 17 und bisher bekannten Bi-Aren-Komplexen	26
3.2 Das Reaktionssystem Bismut(III)-oxid/Trifluoressigsäure-anhydrid	28
3.2.1 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (22) und $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (23) als Bestandteile des „Bismuttrifluoracetats“ nach von Radheshwar <i>et al.</i>	28
3.2.2 Herstellung des Bismut(III)-trifluoracetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (4)	29
3.2.3 Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Trifluoressigsäureanhydrid - Abhängigkeit des Produktspektrums von den Reaktionsbedingungen	30
3.2.4 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von <i>catena</i> -Poly[tris(μ -trifluoracetato- $\kappa^2\text{O}$: $\kappa^2\text{O}'$; κO , $\kappa\text{O}'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- κO , $\kappa\text{O}'$] (22)	31
3.2.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung	31
3.2.4.2 Die Festkörperstruktur von <i>catena</i> -Poly[tris(μ -trifluoracetato- $\kappa^2\text{O}$: $\kappa^2\text{O}'$; κO , $\kappa\text{O}'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- κO , $\kappa\text{O}'$] (22)	33
3.2.5 Synthese des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)tribismut-Aren-Komplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (24)	37
3.2.6 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)-tribismut-Aren-Komplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (24)	37

3.2.6.1 Strukturlösung und -verfeinerung	37
3.2.6.2 Die Festkörperstruktur des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)tribismut-Aren-Komplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (24)	38
3.3 Die Reaktionssysteme $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$/Hexamethylbenzol bzw. Pentamethylbenzol	45
3.3.1 Synthese des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (25)	45
3.3.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (25)	46
3.3.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung	46
3.3.2.2 Die Festkörperstruktur des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (25)	47
3.3.3 Synthese von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoroacetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut-(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27)	51
3.3.4 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoroacetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut-(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27)	52
3.3.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung	52
3.3.4.2 Die Festkörperstruktur von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoroacetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut-(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27)	53
3.3.5 Betrachtung von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoroacetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut-(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27) als „Molekulares Kabel“	56
3.3.6 Mechanistische Betrachtung der Thermolyse des Bismut(III)-trifluoroacetats (4) in Gegenwart von Hexamethylbenzol	57
3.3.7 Umsetzung des Bismut(III)-trifluoroacetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (4) mit Pentamethylbenzol	60
3.4 Die Koordinationschemie der Trifluoroacetatliganden in den Bismut(II)-und Bismut(III)-trifluoroacetatkomplexen	62
3.5 Umsetzungen von Bismuttrichlorid mit Trifluormethansulfonsäure	65
3.5.1 Synthese von Bismut(III)-trifluormethansulfonat (30) und <i>catena</i> -Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}, \kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid (31)	66
3.5.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von <i>catena</i> -Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}, \kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid (31)	67
3.5.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung	67
3.5.4.2 Die Festkörperstruktur von <i>catena</i> -Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}, \kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid (31)	67
3.5.5 Orientierende Umsetzungen von Bismut(III)-trifluormethansulfonat (30) mit Arenen	71

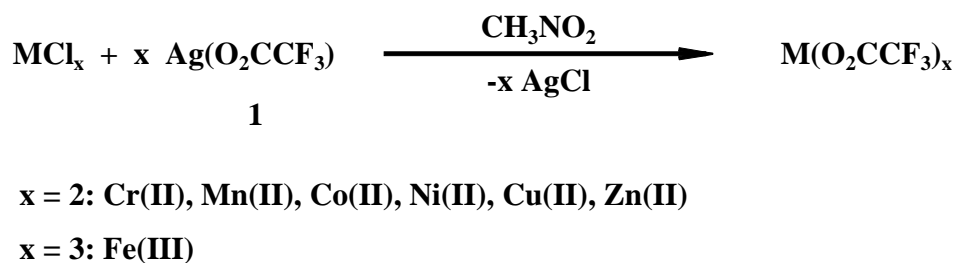
4 Zusammenfassung	72
4.1 Neue π-Aren-Komplexe des Bismuttrichlorids	72
4.2 Das Reaktionssystem Bismut(III)-oxid/Trifluoressigsäure-anhydrid	73
4.3 Die Reaktionssysteme $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$/Hexamethylbenzol bzw. Pentamethylbenzol	73
4.4 Die Koordinationschemie der Trifluoracetatliganden in den Bi(II)- und Bi(III)-trifluoracetatkomplexen	75
4.5 Umsetzungen von Bismuttrichlorid mit Trifluormethansulfonsäure	76
5 Experimenteller Teil	77
5.1 Allgemeine Arbeitstechnik	77
5.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel	78
5.3 Synthesevorschriften	79
5.3.1 Herstellung von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut(III) (16)	79
5.3.2 Herstellung von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut(III) (17)	80
5.3.3 Herstellung von <i>catena</i> -Poly[tris(μ -trifluoracetato- $\kappa^2\text{O}$: $\kappa^2\text{O}'$; κO , $\kappa\text{O}'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- κO , $\kappa\text{O}'$] (22)	81
5.3.4 Herstellung von μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato-1 $\kappa^2\text{O}$:2 $\kappa^2\text{O}'$; 2 $\kappa^3\text{O}$:3 $\kappa^3\text{O}'$; 1 κO :3 $\kappa\text{O}'$; 2 κO , $\kappa\text{O}'$:3 $\kappa\text{O}'$)tribismut (23)	82
5.3.5 Herstellung des Bismut(III)-trifluoracetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (4)	82
5.3.6 Herstellung von μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato-1 $\kappa^2\text{O}$:2 $\kappa^2\text{O}'$; 2 $\kappa^3\text{O}$:3 $\kappa^3\text{O}'$; 1 κO :3 $\kappa\text{O}'$; 2 κO , $\kappa\text{O}'$:3 $\kappa\text{O}'$)tribismut-1,2-bis(η^6 -hexamethylbenzol)-3-(η^6 -toluol)-Toluol (24)	83
5.3.7 Herstellung von [Oktakis(μ -trifluoracetato-1 κO , $\kappa\text{O}'$:2 $\kappa\text{O}'$; 1 κO :2 κO , $\kappa\text{O}'$; 1 κO :2 $\kappa\text{O}'$; 2 κO , $\kappa\text{O}'$:3 $\kappa\text{O}'$; 2 κO :3 κO , $\kappa\text{O}'$:3 κO , $\kappa\text{O}'$:4 $\kappa\text{O}'$; 3 κO :4 κO , $\kappa\text{O}'$:3 κO :4 O')-tetrakis(trifluoracetato-1 κO , $\kappa\text{O}'$, 2 κO , $\kappa\text{O}'$, 3 κO , $\kappa\text{O}'$, 4 κO , $\kappa\text{O}'$)]tetrabismut-1,4-bis(η^6 -hexamethylbenzol) (25)	85
5.3.8 Herstellung von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- κO , $\kappa\text{O}'$)-dibismut(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27)	86
5.3.9 Herstellung von <i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- κO , $\kappa\text{O}'$)-dibismut(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -pentamethylbenzol] (29)	87
5.3.10 Herstellung von <i>catena</i> -Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}$, $\kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid] (31)	88
5.3.11 Herstellung von Bismut(III)-trifluormethansulfonat (30)	89

6 Literatur	90
7 Anhang	95

1 Einleitung

1.1 Trifluoracetate von Haupt- und Nebengruppenmetallen

Im Jahr 1939 berichtete F. Swarts von den Synthesen und Eigenschaften der Trifluoracetate von Cu(II), Fe(II), Ni(II), Ag(I), Hg(I), Hg(II), Tl(I), Pb(II) und Ba(II)^[1]. Diese sind sehr gut löslich in Wasser und neigen zur Kristallisation in Form von Hydraten. Die Löslichkeit einer großen Anzahl von Salzen in Trifluoressigsäure, die damit verbundene Bildung von Trifluoracetaten sowie deren Löslichkeit in Trifluoressigsäure untersuchten R. Hara und G. H. Cady 1954^[2]. Weitere Untersuchungsergebnisse bezüglich der Reaktivität z. B. gegenüber HCl, H₂S oder SO₂ in wasserfreier Trifluoressigsäure wurden von G. S. Fujioka und G. H. Cady 1956 veröffentlicht^[3]. M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss und D. W. A. Sharp gelang 1968 die Synthese von wasserfreien Trifluoracetaten von Cr(II), Mn(II), Fe(III), Co(II), Ni(II), Cu(II) und Zn(II) durch die Reaktion des entsprechenden wasserfreien Metallchlorids mit Silbertrifluoracetat Ag(O₂CCF₃) (**1**) in Nitromethan^[4].



1.1.1 Trifluoracetate von Elementen der 15. Gruppe

1.1.1.1 Trifluoracetate von Phosphor, Arsen und Antimon

In der Literatur wurde im Jahr 1956 von G. S. Fujioka und G. H. Cady erstmals das Trifluoracetat des Antimons $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**2a**) erwähnt^[3]. Die Herstellung des farblosen, kristallinen Feststoffes erfolgte durch die Reaktion des entsprechenden Carbonats oder Oxids mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid (**3**).

Eine weitere Möglichkeit zur Synthese von $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**2a**) sowie den analogen Verbindungen des Phosphors und des Arsens stammt von C. D. Garner und B. Hughes^[5], die die entsprechenden Trichloride MCl_3 ($\text{M} = \text{P}, \text{As}, \text{Sb}$) mit Silbertrifluoracetat (**1**) in Methylenchlorid umsetzten. Mit dieser Methode erhält man die entsprechende Phosphorverbindung $\text{P}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**2b**) in Form einer farblosen, flüchtigen Flüssigkeit. Bei der analogen Verbindung des Arsens $\text{As}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**2c**) handelt es sich um einen farblosen, kristallinen Feststoff, der extrem hygroskopisch ist.

Für die Arsen- und die Phosphor-Verbindung wird eine dreifach koordinierte, pyramidale Struktur angenommen, bei der das Metallatom ein stereochemisch aktives lone-pair besitzt.

Das Tris(trifluoracetato)antimon $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**2a**) bildet farblose Kristalle. Die Molekülstruktur wurde von D. P. Bullivant, M. F. A. Dove, und M. J. Haley aufgeklärt^[6]. **2a** kristallisiert in der kubischen Raumgruppe $P4_332$. Das Sb-Atom ist pyramidal umgeben und dreifach koordiniert, wobei die Trifluoracetatgruppen als einzähnige Liganden fungieren. Diese sind propellerförmig um eine dreizählige Achse angeordnet, auf der das Sb-Atom und dessen lone-pair liegen. Die Punktsymmetrie des Moleküls ist C_3 (Abb. 1).

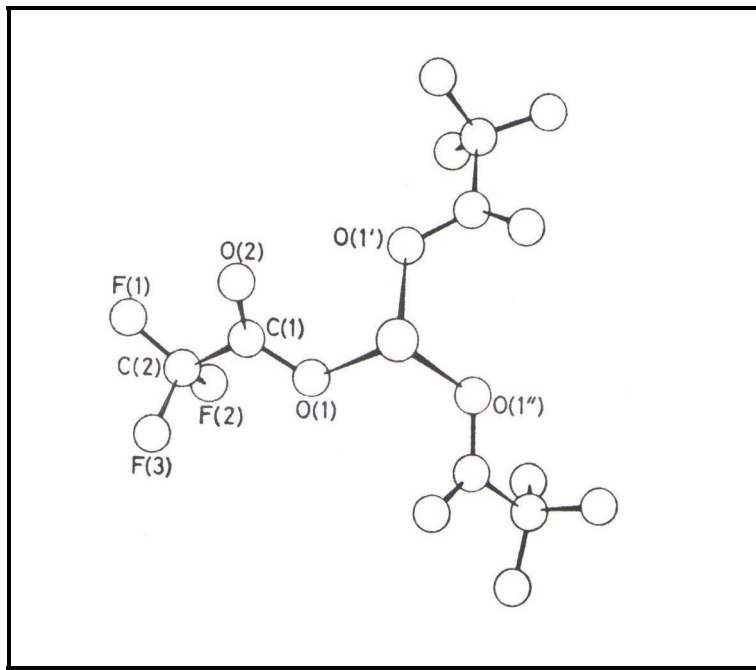
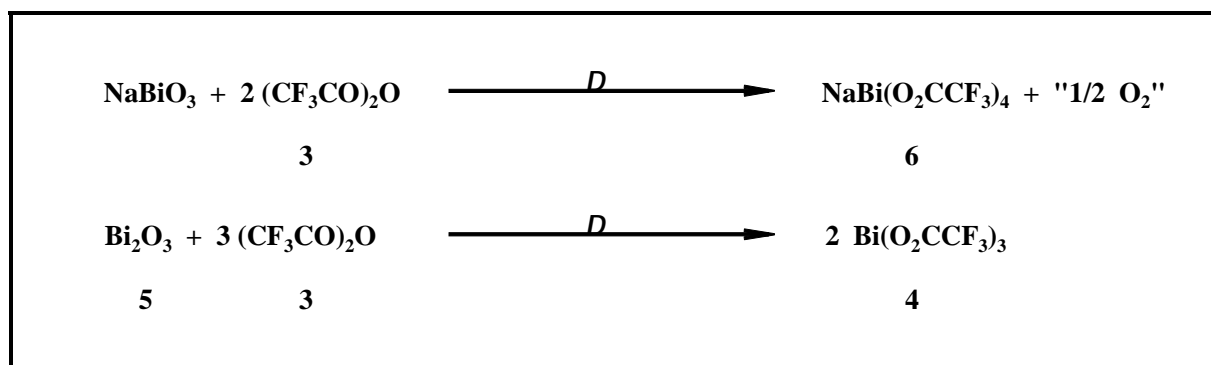


Abbildung 1: Das $\text{Sb}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ -Molekül in der Festkörperstruktur von **2a**, Blickrichtung entlang der C_3 -Achse

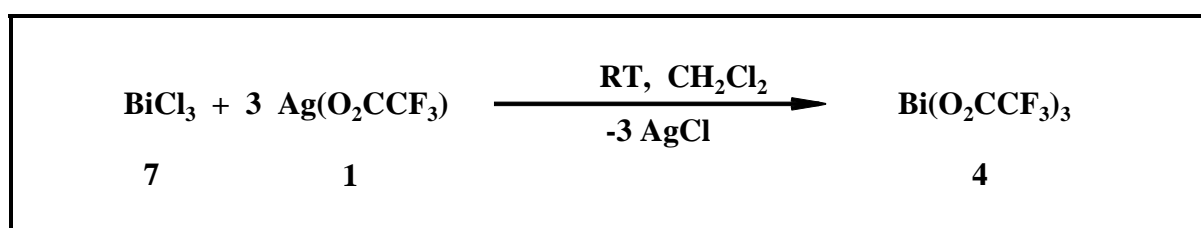
1.1.1.2 Trifluoracetate von Bismut

G. S. Fujioka und G. H. Cady berichteten 1956 erstmals von einer Verbindung der Formel $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**), die durch die Reaktion von Bi_2O_3 (**5**) mit Trifluoressigsäure in Gegenwart von Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) erhalten wurde^[3]. Diese Verbindung wurde als kristalliner Feststoff beschrieben. Fast zwei Jahrzehnte später veröffentlichten P. V. Radheshwar, R. Dev und G. H. Cady^[7] die Synthese der Verbindungen $\text{NaBi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ (**6**) und $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) durch folgende Reaktionen, wobei in beiden Fällen **3** im Überschuss eingesetzt wird:



Im Fall des Natriumbismutats **6** muss eine Reduktion des Bi(V) zu Bi(III) stattgefunden haben, deren Verlauf jedoch nicht exakt geklärt ist.

Im Zusammenhang mit den analogen Verbindungen von Phosphor, Arsen und Antimon (**2a-c**) wurde eine weitere Synthesemöglichkeit für die Verbindung **4** beschrieben, die der folgenden Reaktionsgleichung entspricht^[5]:



Auf diese Art und Weise erhält man das Tris(trifluoracetato)bismut(III) (**4**) in Form eines weißen, körnigen Feststoffs, der sehr feuchtigkeitsempfindlich ist.

Die erste strukturell aufgeklärte Trifluoracetat-Verbindung des Bismuts ist das Trifluoressigsäureaddukt $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HOCCF}_3$ (**8**), das anstelle des reinen $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) nach der von Fujioka und Cady beschriebenen Methode erhalten wurde^[8]. Die Verbindung **8** kristallisiert in der zentrosymmetrischen Raumgruppe $P2_1/n$, wobei das Bismutatom von neun Sauerstoffatomen umgeben ist, die ein äußerst unsymmetrisches Koordinationspolyeder ergeben. Durch die Verknüpfung mit kristallografisch abhängigen benachbarten Polyedern wird eine Kettenstruktur entlang der kristallografischen b-Achse aufgebaut.

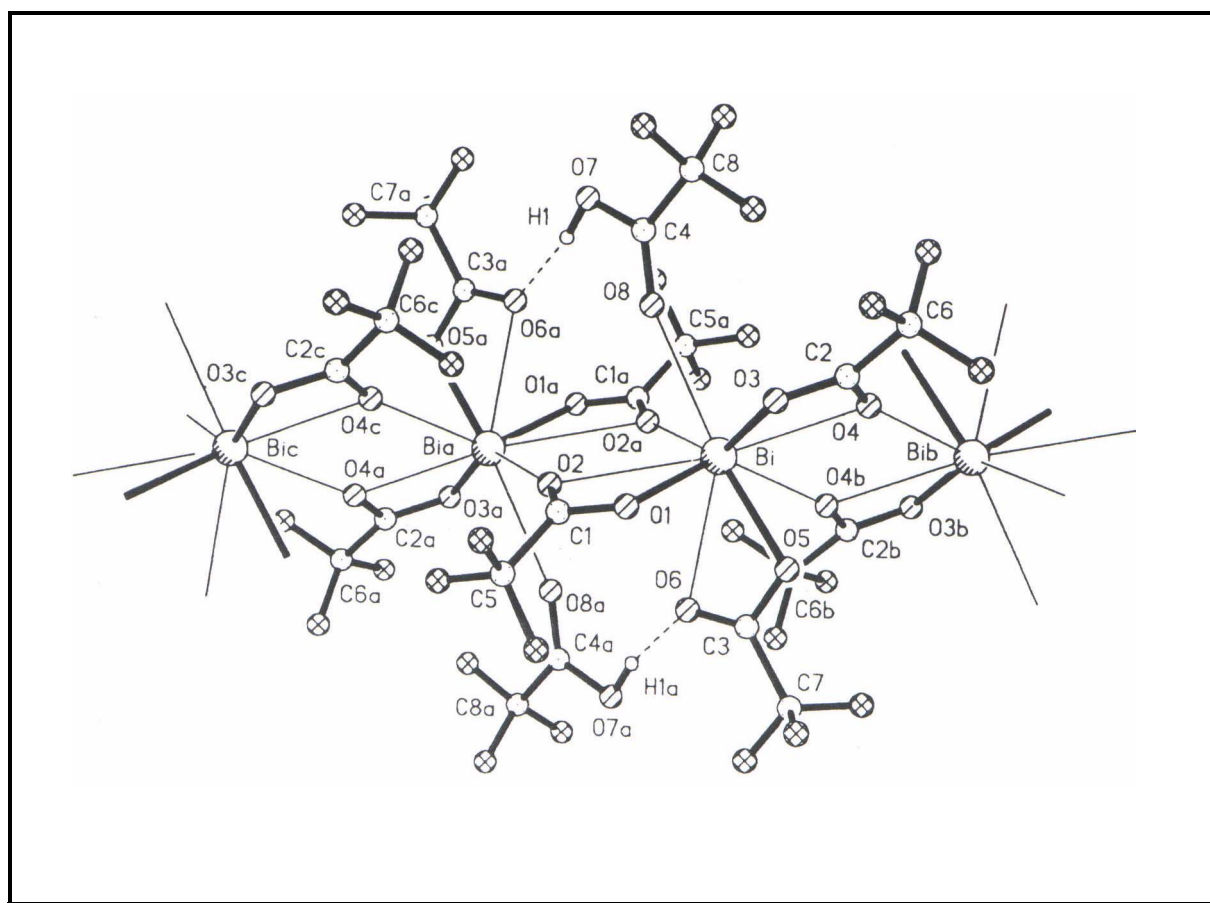


Abbildung 2: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **8**
(Symmetrie-Codes: a = -x, 1-y, -z; b = -x,-y, -z, c = x, 1+y, z)

1.2 Metall-Aren- π -Komplexe

Unter dem Begriff π -Komplex werden im allgemeinen Koordinationsverbindungen zwischen Metallen und aromatischen Kohlenwasserstoffen zusammengefasst, in denen die Zentralatom-Ligand-Bindung durch die Wechselwirkung zwischen den Orbitalen eines Zentralatoms und den π -Orbitalen eines organischen Ligandensystems zustande kommt^[9]. Das nach W. C. Zeise benannte „Zeise-Salz“^[10], ein Olefin-Komplex der Formel $K[PtCl_3(C_2H_4)]$, stellt den ältesten und wohl bekanntesten Vertreter dieser Verbindungsklasse dar. Der Schwerpunkt der Forschung auf dem Gebiet der π -Komplexe lag lange Zeit bei den Übergangsmetallen. So beschrieb E. O. Fischer in den 50er Jahren dieses Jahrhunderts die Synthese von π -Aren-Komplexen der Metalle der 5. - 8. Gruppe, z. B. den Bis(aren)metall-Komplexen, zugänglich durch die sogenannte Fischer-Hafner-Synthese^[11a-g].

1.2.1 Aren-Komplexe von p-Block-Elementen

Die Tatsache, dass auch Hauptgruppenelemente (Metalle und Nichtmetalle) als Elektronenakzeptoren fungieren können, führt zur Bildung von π -Aren-Komplexen, die traditionsgemäß als Elektronen-Donor-Akzeptor- oder Charge-Transfer-Komplexe bezeichnet werden, da ein, wenn auch nur partieller, *Charge-Transfer* zu beobachten ist, bei dem Elektronen reversibel vom Donor (Aren) zum Akzeptor (Elemention) übertragen werden. Dies ist meist mit einer Farbe der Komplexe verbunden, die sich von den Farben der Einzelkomponenten deutlich unterscheidet. Die im Vergleich zum σ -Donor- π -Akzeptor-Synergismus bei Übergangsmetallkomplexen schwache Charge-Transfer-Wechselwirkung bedingt die deutlich geringere Stabilität der Hauptgruppenelement- π -Aren-Komplexe.

Schon seit mehr als einem Jahrhundert besteht das Interesse an Aromatenkomplexen von p-Block-Elementen („Post-Transition-Metals“), nachdem erstmals W. Smith und G. W. Davis Molekülverbindungen zwischen Antimonchlorid und Aromaten beschrieben^[12]. Die stöchiometrische Zusammensetzung einer Vielzahl solcher Addukte wurde von B. N. Menshutkin bestimmt, dem diese Verbindungen auch den oft verwendeten Namen Menshutkin-Komplexe verdanken^[13a-d].

In Abhängigkeit von der Natur des Metallzentrums als Elektronenakzeptor sowie des Aromaten als Elektronendonator findet man bei Aromatenkomplexen von p-Block-Elementen eine große Anzahl von Stöchiometrien und Strukturprinzipien^[14-17]. Neben bekannten Beispielen solcher Komplexe für Elemente der 13. und 14. Gruppe^[18,19] existieren eine Vielzahl von Metall-Aren-Komplexen der 15. Gruppe und im besonderen des Bismuts, von denen in den folgenden Unterkapiteln zwei Vertreter kurz vorgestellt werden.

1.2.1.1 Trichlorobenzolbismut (**9**)

Beim Abkühlen einer gesättigten Lösung von Bismuttrichlorid **7** in Benzol auf -15°C werden farblose Kristalle von $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_3]$ (**9**) erhalten^[20]. Im Festkörper kristallisiert **9** in der orthorhombischen Raumgruppe $P2_12_12_1$ und liegt in Form eines $\{[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_3]_2\}_{\infty}$ -Schichtpolymers vor. Abb. 3 zeigt die quasi-dimere $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{H}_6)\text{Cl}_3]_2$ -Einheit, die die asymmetrische Einheit der Kristallstruktur definiert.

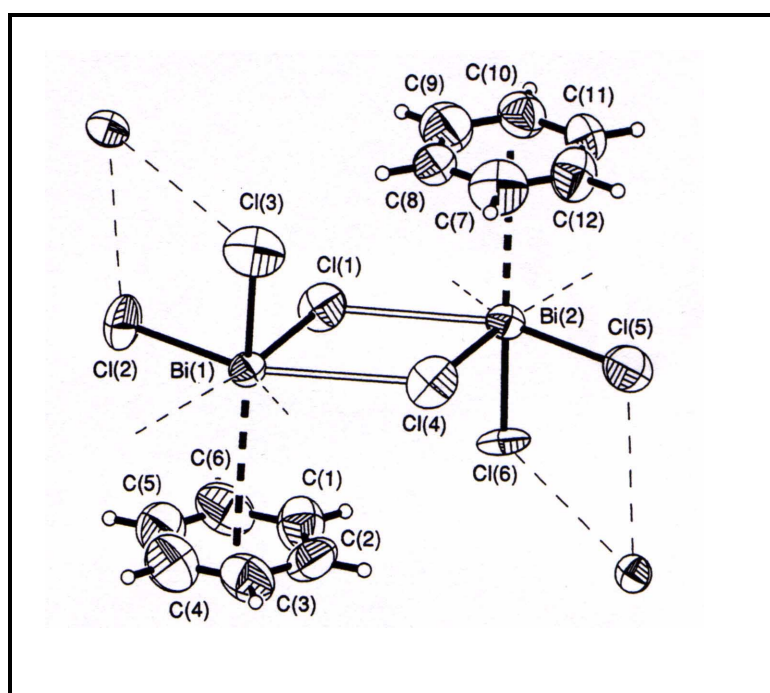


Abbildung 3: Dimere Einheit in der Festkörperstruktur von **9**

1.2.1.2 Tetrachloroaluminato(hexamethylbenzol)dichlorobismut (**10**)

Das kurzzeitige Erhitzen einer Lösung von Bismuttrichlorid (**7**) und Aluminiumtrichlorid (**11**) in Toluol auf 80°C und anschließendes langsames Abkühlen liefert orangefarbene Kristalle von $[\text{Me}_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ (**10**)^[21]. **10** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/n$ und liegt als zentrosymmetrisches Dimer vor. Dabei sind zwischen zwei η^6 -arenkomplexierten BiCl_2 -Einheiten zwei AlCl_4 -Gruppen angeordnet (Abb. 4).

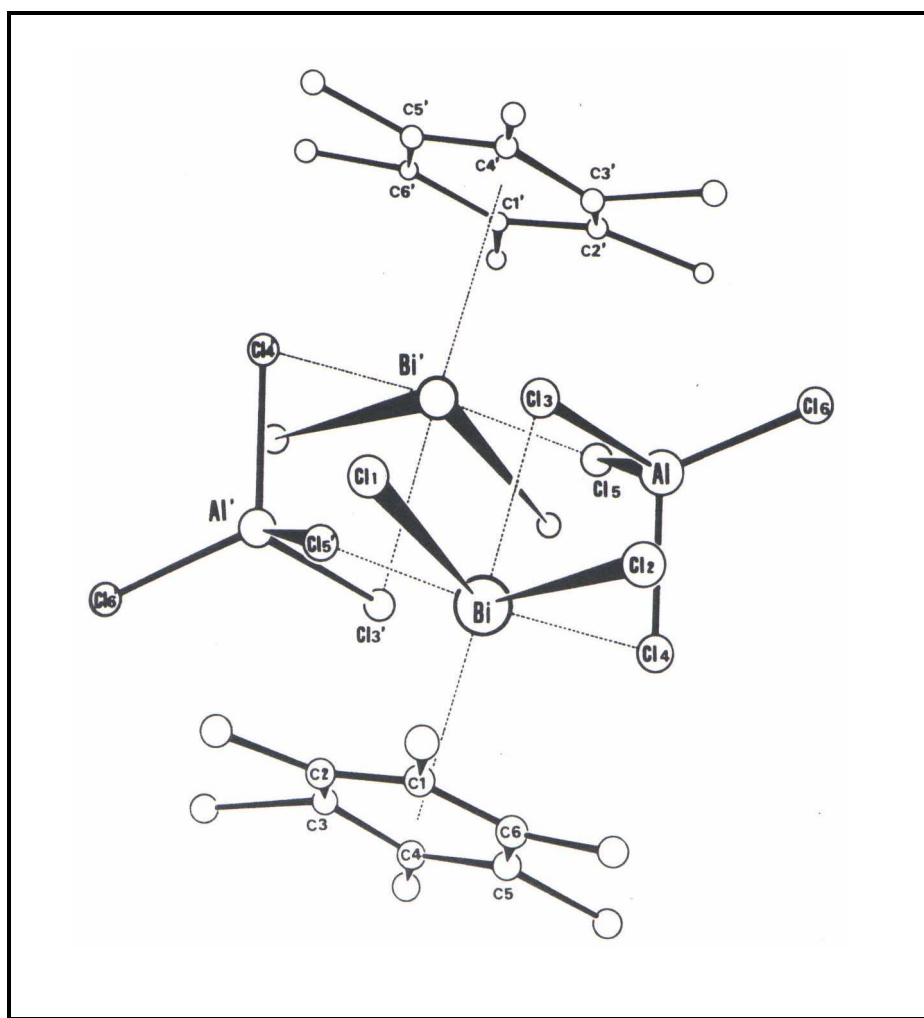


Abbildung 4: Struktur der dimeren Einheit im Festkörper von **10**

2 Problemstellung

In dieser Arbeit sollten die Chemie und die Koordinationschemie von Bismuttrifluoracetat und verwandten Verbindungen präparativ und strukturell untersucht werden.

Dabei sollten die bislang fehlenden Glieder in der Reihe der BiCl_3 -Aren-Komplexe mit methylsubstituierten monocyclischen Arenen erschlossen werden.

Des weiteren sollten durch die formale Substitution des Chlorids in den oben genannten Verbindungen durch andere elektronenziehende Liganden, in erster Linie durch die Trifluoracetatgruppe, neue Bismutverbindungen und ihre Aren-Komplexe zugänglich gemacht und kristallstrukturanalytisch untersucht werden.

3 Eigene Ergebnisse

3.1 π - Aren-Komplexe des Bismuttrichlorids

Die Fähigkeit flüssiger Arene, Bismuttrichlorid zu lösen, sowie die Isolierung von Arensolvaten aus den entsprechenden Lösungen, wurde erstmals 1968 beschrieben^[22]. Während der letzten drei Jahrzehnte konnten die Kristallstrukturen der Verbindungen mit den wichtigsten monocyclischen Arenen aufgeklärt werden: $[\text{BiCl}_3(\text{Aren})]$ mit $\text{Aren} = \text{C}_6\text{H}_6$ (**9**)^[20], MeC_6H_5 (**12**)^[23], 1,2-, 1,3- und 1,4- $\text{Me}_2\text{C}_6\text{H}_4$ (**13a-c**)^[24], 1,3,5- $\text{Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$ (**14**)^[25] sowie $[(\text{BiCl}_3)_2(\text{C}_6\text{Me}_6)]$ (**15**)^[26]. Als Teil einer systematischen Untersuchung der Abhängigkeit der Stärke der Bi-Aren- π -Bindung von der Basizität des verwendeten Aromaten wurden im Rahmen dieser Arbeit die im Bereich der methylsubstituierten monocyclischen Arene bislang noch nicht bekannten Verbindungen Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**) und Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (**17**) synthetisiert und kristallstrukturanalytisch untersucht.

3.1.1 Synthese und Eigenschaften von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**)^[27] und Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (**17**)

Zur Synthese der nachfolgend beschriebenen Bi(III)- π -Aren-Komplexe **16** und **17** wurde Bismuttrichlorid (**7**) unter Rühren bei 70°C in den bei Raumtemperatur flüssigen, farblosen Aromaten 1,2,3-Trimethylbenzol bzw. 1,2,4-Trimethylbenzol gelöst. In den auf diese Weise erhaltenen gelben Lösungen, deren Farbe als Indiz für die Bildung eines Charge-Transfer-Komplexes angesehen werden kann, entstanden nach Abkühlen auf Raumtemperatur im Laufe

eines Tages gelbe, quaderförmige Kristalle von **16** bzw. **17**, deren Zusammensetzung durch eine Elementaranalyse bestätigt werden konnte.

Beim Erhitzen der gelben Kristalle von **17** scheint bei 40°C der Schmelzvorgang einzusetzen, der jedoch nicht zu einer klaren Schmelze führt, sondern eine trübe, zähe Substanz ergibt, die sich ab einer Temperatur von 80°C bei weiterem Erhitzen nach und nach braun färbt. Dies kann als Hinweis auf den einsetzenden Zersetzungsprozess von **17** angesehen werden. Ab einer Temperatur von ungefähr 175°C erhält man eine braun-schwarze, zähe Substanz. Verbindung **16** schmilzt unter Zersetzung bei 167°C, ohne sich vorher merklich zu verändern.

Zur Ermittlung der Festkörperstrukturen mit Hilfe der Kristallstrukturanalyse konnten geeignete Einkristalle von **16** und **17** unter Schutzgasatmosphäre isoliert und in einer dünnwandigen Glaskapillare eingeschlossen werden.

3.1.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (16)

3.1.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösung gelingt unter Zugrundelegung der im Rahmen des Röntgenbeugungsexperiments bestimmten Elementarzelle und der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Aus einer Patterson-Synthese (Schweratommethode) konnte die Position des Bismutatoms ermittelt werden. Die übrigen Nichtwasserstoffatompositionen wurden durch mehrere ΔF -Synthesen erhalten. Bis auf zwei konnten alle Wasserstoffatome aus der ΔF -Synthese nach Verfeinerung der Positionen sowie der anisotropen U-Werte der schwereren Atome lokalisiert werden. Im Zuge der letzten Verfeinerungsschritte wurden die Wasserstoffatome auf idealisierte Positionen gesetzt und in die Verfeinerung mit einbezogen.

3.1.2.2 Die Festkörperstruktur von von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**)

Im Gegensatz zu unsolvatisiertem Bismuttrichlorid (**7**), das im Festkörper acht Chloratome in der Koordinationssphäre des Bismutatoms aufweist^[28], besitzt das Bismutatom in **16** lediglich sechs benachbarte Chloratome, wenn man davon ausgeht, dass die 1,2,3-Trimethylbenzolsolvatation zwei schwache Bi-Cl-Kontakte ersetzt. Unter diesem Gesichtspunkt verhält sich 1,2,3-Trimethylbenzol wie Benzol und Mesitylen, deren Solvatation mit Bismuttrichlorid (**7**) Schichtpolymere ergeben^[20,25].

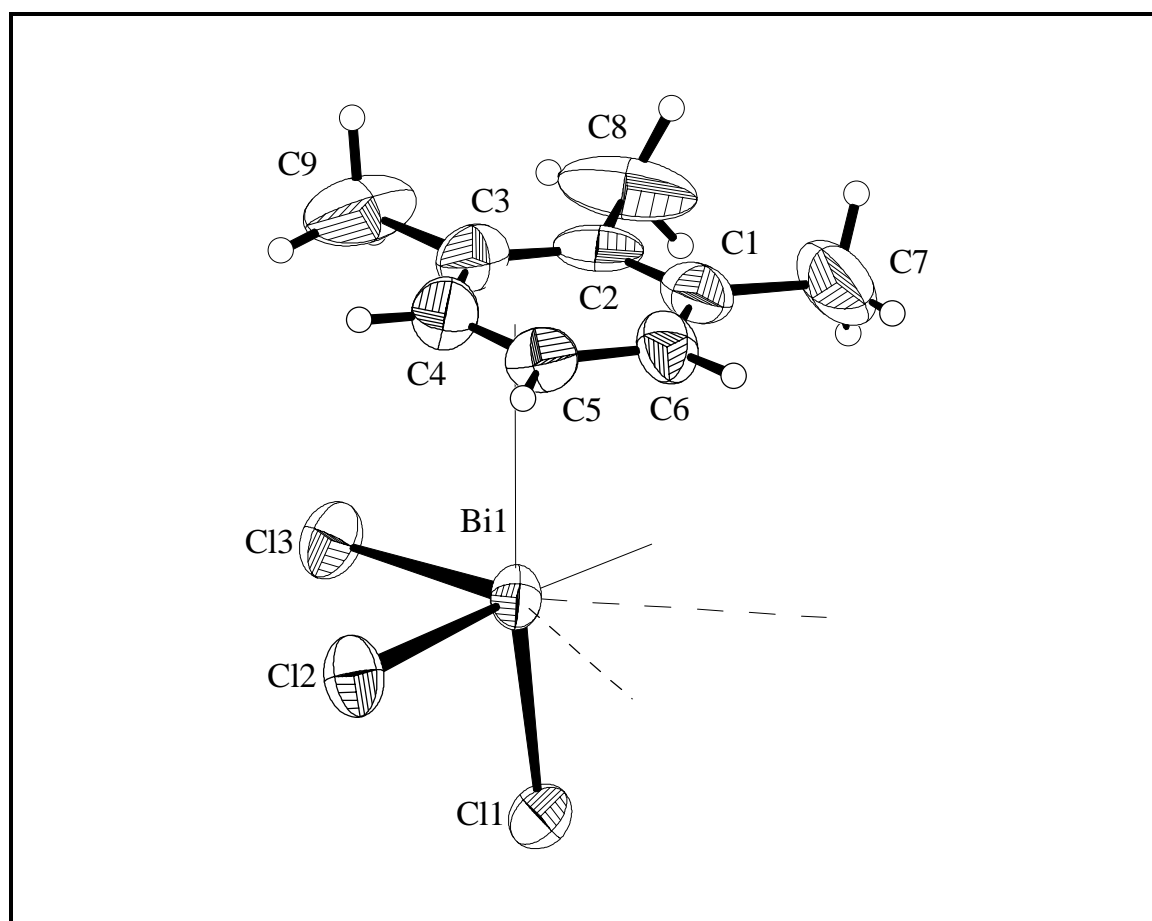


Abbildung 5: Monomeres Fragment als Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**)

In Anbetracht der unterschiedlichen Stärken der sechs Bi-Cl-Kontakte wird Trichloro-(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**) ebenfalls am besten als „Schichtkoordinationsverbindung“ beschrieben, die aus quasi-dimeren Einheiten arenkoordinierter BiCl_3 -Fragmenten aufgebaut

wird. Das Motiv solcher Bi_2Cl_2 -Vierringe wird auch in den Festkörperstrukturen von Bismut-Chlor-Verbindungen des Typs R_2BiCl ($(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[2\text{-(Me}_2\text{NCH}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{BiCl}$ ^[29], $(4\text{-MeC}_6\text{H}_4)[2\text{-(Bu}^t\text{SO}_2\text{)C}_6\text{H}_4]\text{BiCl}$ ^[30]) und RBiCl_2 ($(2,4,6\text{-Ph}_3\text{C}_6\text{H}_2)\text{BiCl}_2$ ^[31], CpBiCl_2 (**18**)^[32], $(\text{Pr}^i_4\text{C}_5\text{H})\text{BiCl}_2$ ^[33]) beobachtet.

Wie aus den Längen der drei kürzeren Bi-Cl-Bindungen [Bi1-Cl1 2.5226(17), Bi1-Cl2 2.4684(17) und Bi1-Cl3 2.4680(14) Å] sowie den entsprechenden Cl-Bi-Cl-Winkeln [Cl1-Bi1-Cl2 93.13(6), Cl1-Bi1-Cl3 92.30(6) und Cl2-Bi1-Cl3 86.24(6)°] hervorgeht, ist in **16** die Geometrie des BiCl_3 -Fragments im Vergleich zur Festkörperstruktur des reinen Bismuttrichlorids (**7**) [Bi-Cl 2.468(4)-2.518(7) Å und Cl-Bi-Cl 84.45(14)-94.9(3)°] nahezu erhalten geblieben.

Anhand der Bi-C-Abstände (Tab. 1) wird eine deutliche Abweichung der Bismut-Aren-Wechselwirkung von der idealen η^6 -Koordination deutlich. Man könnte die Arenkoordination auch als η^4 -ähnlich beschreiben, da zwei Bi-C-Abstände nur geringfügig kürzer als die Summe der entsprechenden van der Waals-Radien (ca. 3.8 Å) sind.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	C1	3.686(8)
Bi1	C2	3.751(8)
Bi1	C3	3.544(8)
Bi1	C4	3.244(8)
Bi1	C5	3.168(7)
Bi1	C6	3.401(7)

Tabelle 1: Bismut-Kohlenstoff-Abstände [Å] in Verbindung **16**

Ein quantitatives Maß für die Asymmetrie der π -Wechselwirkung stellt die „ring slippage“ (Ringverschiebung) von 0.75 Å dar. Unter der „ring slippage“ versteht man den Abstand zwischen dem Schwerpunkt der Ringatome und dem Aufpunkt des Lots, gefällt vom Bismutatome auf die Ringebene. Als weitere beschreibende Strukturparameter sind die Abstände Bi-COR (COR = centre of ring) [3.1833(4) Å] und Bi-LSP (LSP = least-squares plane, beste Ebene durch die Ringatome C1-C6 ring) [3.094 Å] sowie der Winkel zwischen LSP und der Ebene, die durch die Atome Cl2, Bi1 und Cl3 definiert wird, von 6.0(4)° zu nennen. Drei schwache Bindungen zwischen dem Bismutatome und Chloratomen benachbarter Einheiten verbinden die zuvor beschriebenen Fragmente und bilden so Schichten in denen die Bismutatome in Form eines hexagonalen Netzes bzw. an dessen Knotenpunkten angeordnet sind.

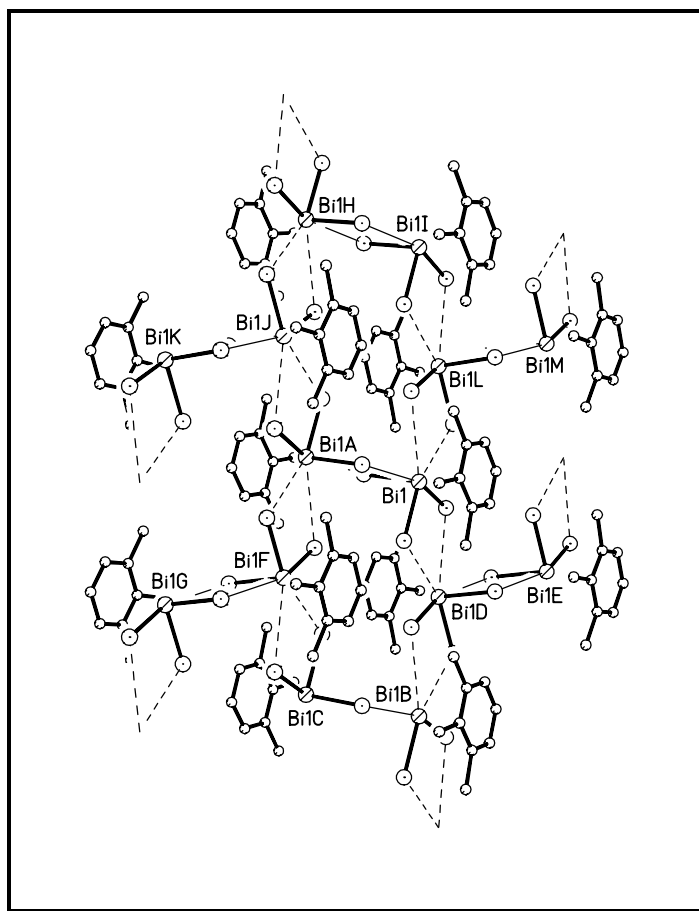


Abbildung 6: Ausschnitt aus einer Schicht der Festkörperstruktur von **16**,
 Blickrichtung [1 0 0]
 (Symmetrie-Codes: A = -x, -y, 1-z; D = -x, 0.5+y, 1.5-z; L = -x, -0.5+y, 1.5-z)

Zwischen benachbarten $[\{\text{BiCl}_3[1,2,3\text{-C}_6\text{H}_3\text{Me}_3]\}_2]_\infty$ -Schichten werden lediglich nichtbindende Aren-Aren-Kontakte beobachtet. Dies zeigt, dass die Struktur streng in Bereiche anorganischer und organischer Komponenten aufgeteilt werden kann (Abb. 7).

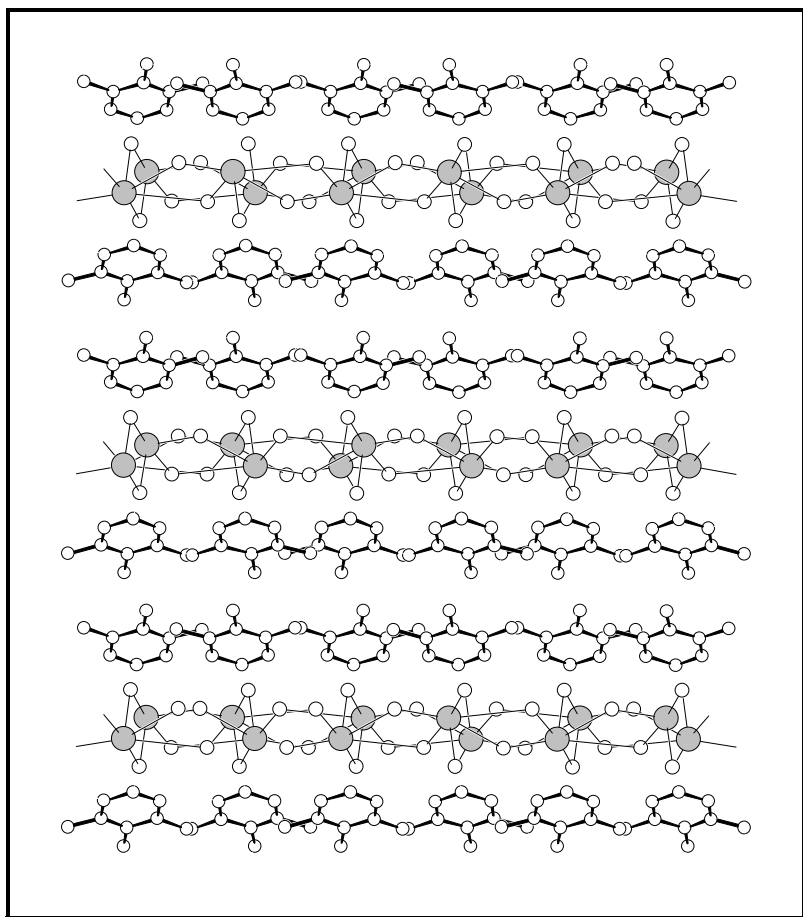


Abbildung 7: Ausschnitt aus der Festkörperstruktur von **16**, Blickrichtung $[0\ 0\ 1]$
Die Bismutatome sind grau unterlegt dargestellt.

3.1.3 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (17)

3.1.3.1 Strukturlösung und -verfeinerung

17 kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$, wobei einer C-Zentrierung der Elementarzelle im Durchschnitt lediglich sehr schwache Reflexintensitäten ($I/\sigma_{\text{mean}} = 1.8$) widersprachen. Dabei besaßen acht dieser schwachen Reflexe Intensitätswerte, die größer waren als das Dreifache der Standardabweichung des entsprechenden Wertes ($I > 3\sigma$). Die Wahl von $P2_1/c$ ist bereits wegen der Isotypiebeziehung zu den Verbindungen $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,3,4\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (**19**)^[23] und $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (**20**)^[23] mit ihren sehr ähnlichen Gitterkonstanten (s. Tab. 2) naheliegend. Auch die Tatsache, dass in der Raumgruppe $P2_1/c$ nach Ermittlung der Schweratomposition mit Hilfe der Patterson-Methode eine anschließende Differenz-Fourier-Synthese unmittelbar die Positionen aller Nichtwasserstoffatome lieferte, spricht für die korrekte Raumgruppenwahl. Eine zufriedenstellende Verfeinerung des erhaltenen Strukturmodells gelang jedoch nicht, insbesondere war die Verfeinerung der anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome nicht möglich.

Durch Wiederholen des Röntgenbeugungsexperiments mit mehreren ausgesuchten Einzelkristallen mit wohldefinierten, experimentell bestimmten Flächen und anschließender numerischer Absorptionskorrektur wurden deshalb zunächst Absorptionseffekte als Fehlerquelle ausgeschlossen und nachgewiesen, dass die Probleme bei der Strukturverfeinerung substanzspezifischer Natur sind. Um sicherzugehen, dass die richtige Raumgruppe nicht übersehen wurde, wurde der Stammbaum der maximalen Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend von $C2/m$, der Raumgruppe der bei Vernachlässigung der Überstrukturreflexe resultierenden gemittelten Struktur, aufgestellt^[34]. In allen

Raumgruppen wurden alternative Verfeinerungsversuche, auch unter Berücksichtigung denkbarer Zwillingsgesetze, durchgeführt.

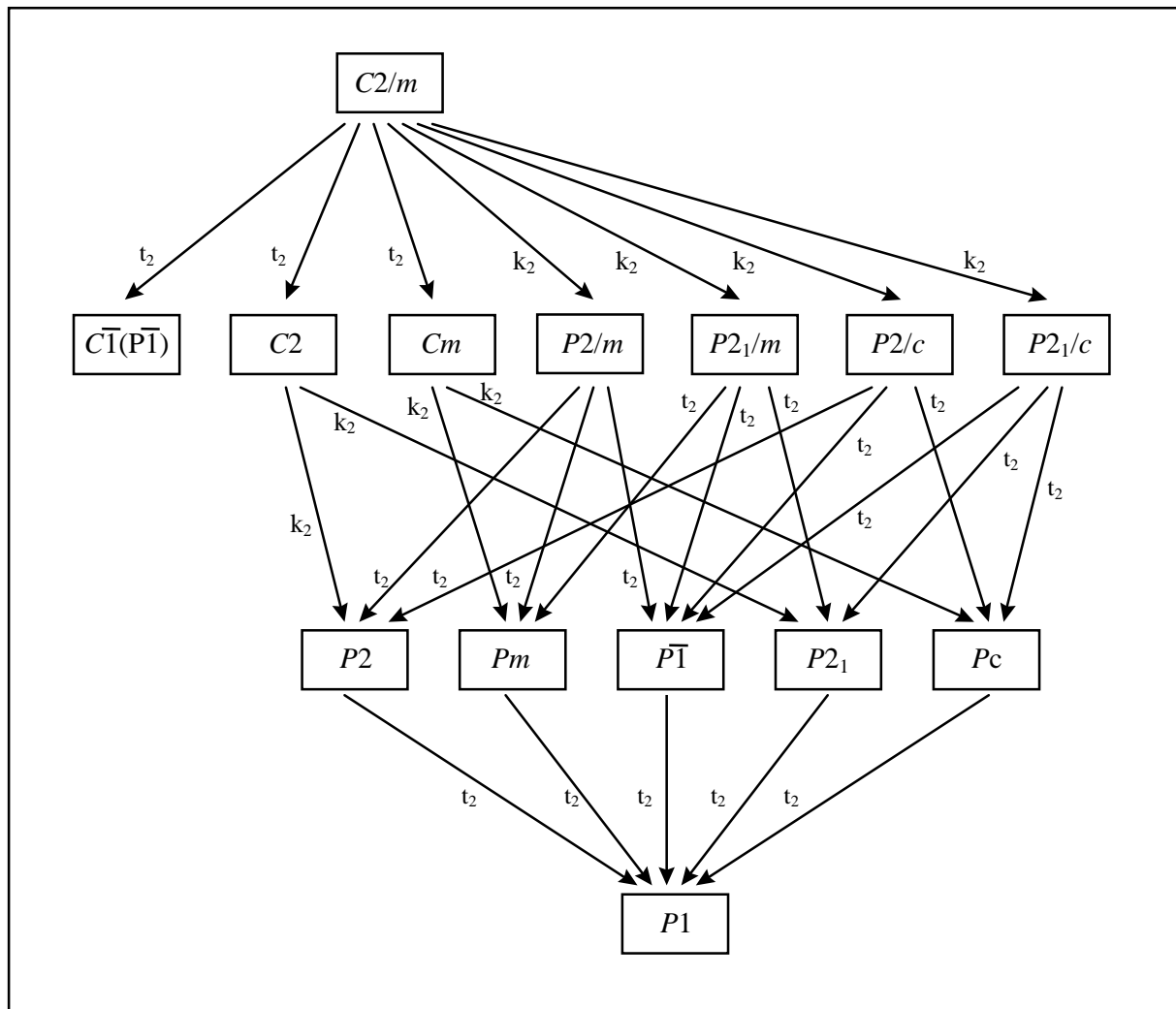


Abbildung 8: Stammbaum der maximalen Obergruppe-Untergruppe-Beziehungen ausgehend von $C2/m$

Wie in Abb. 8 auch zu sehen ist, führt ein klassengleicher Symmetrieabbau ausgehend von $C2/m$ außer zu $P2_1/c$ auch zusätzlich zu $P2/m$, $P2/c$ und $P2_1/m$, die somit prinzipiell auch als mögliche Raumgruppen in Frage kommen. Durch weiteren Symmetrieabbau gelangt man, zum Teil auf mehreren Wegen außerdem zu den Raumgruppen $P2_1$, $P2$, Pm , Pc und $P\bar{1}$, die auch bei der Klärung der Raumgruppenproblematik in die Betrachtung einbezogen werden müssen. Dies gilt schließlich auch für die im Stammbaum nicht berücksichtigte monokline Raumgruppe $C2/c$, die wie $C2/m$ über einen klassengleichen Symmetrieabbau mit $P2_1/c$ in

Beziehung steht^[34]. Es zeigt sich jedoch, dass in keiner der zuvor erwähnten monoklinen bzw. triklinen Raumgruppen eine befriedigende Verfeinerung des Strukturmodells oder eine signifikante Verbesserung der Ergebnisse im Vergleich zu $P2_1/c$ möglich ist.

Da die Versuche, anisotrope Auslenkungsparameter für die einzelnen Atome zu verfeinern, das Vorliegen von Unordnung im Kristallgitter eindeutig belegen, wurde versucht, mit Hilfe diverser Fehlordnungsvarianten des BiCl_3 -Fragments und/oder des Aromaten eine Verfeinerung des Strukturmodells in der Raumgruppe $P2_1/c$ zu erreichen. Beispielsweise wurden verschiedene Möglichkeiten einer Fehlordnung der einzelnen Methylgruppen bezüglich ihrer Positionen am aromatischen Ring angenommen. Obwohl mit Hilfe einzelner Fehlordnungsmodelle eine Verbesserung der R-Werte erzwungen werden konnte, war letztlich kein Verfeinerungsergebnis überzeugend, d.h. physikalisch sinnvoll. Es muss deshalb davon ausgegangen werden, dass im Kristallmaterial selbst eine Art von Unordnung vorliegt, die der Bildung von Kristallen mit wohldefinierten Flächen nicht entgegensteht, die aber so komplexer Natur ist, dass die Verfeinerung eines den wahren Aufbau des Kristalls wiedergebenden Strukturmodells mit den zuvor beschriebenen Methoden unmöglich ist. Auch Präzessions-Aufnahmen konnten keinen Aufschluss über den genauen Charakter der im Kristall vorhandenen Unordnung geben.

Die Tatsache, dass der monokline Winkel in der Elementarzelle von **17** mit $94.20(3)^\circ$ einem rechten Winkel auffallend nahe kommt, lässt in diesem Zusammenhang Raum für Spekulationen:

Betrachtet man die Anordnung der monoklinen Elementarzellen in allen drei Raumrichtungen im Kristallgitter, so kann man sich vorstellen, dass der annähernd rechte monokline Winkel β und eine strukturspezifische Neigung zum entsprechenden Baufehler dazu führen, dass entlang der kristallografischen a- bzw. c-Achse die Stapelung nicht immer mit der gleichen Orientierung der Elementarbausteine zueinander erfolgt. Es ist stattdessen durchaus denkbar,

dass Elementarbausteine um 180° in der bc- bzw. ab-Ebene gedreht angeordnet ist (Abb. 9), ohne dass der resultierende Kristallbaufehler von außen unter dem Polarisationsmikroskop erkennbar ist.

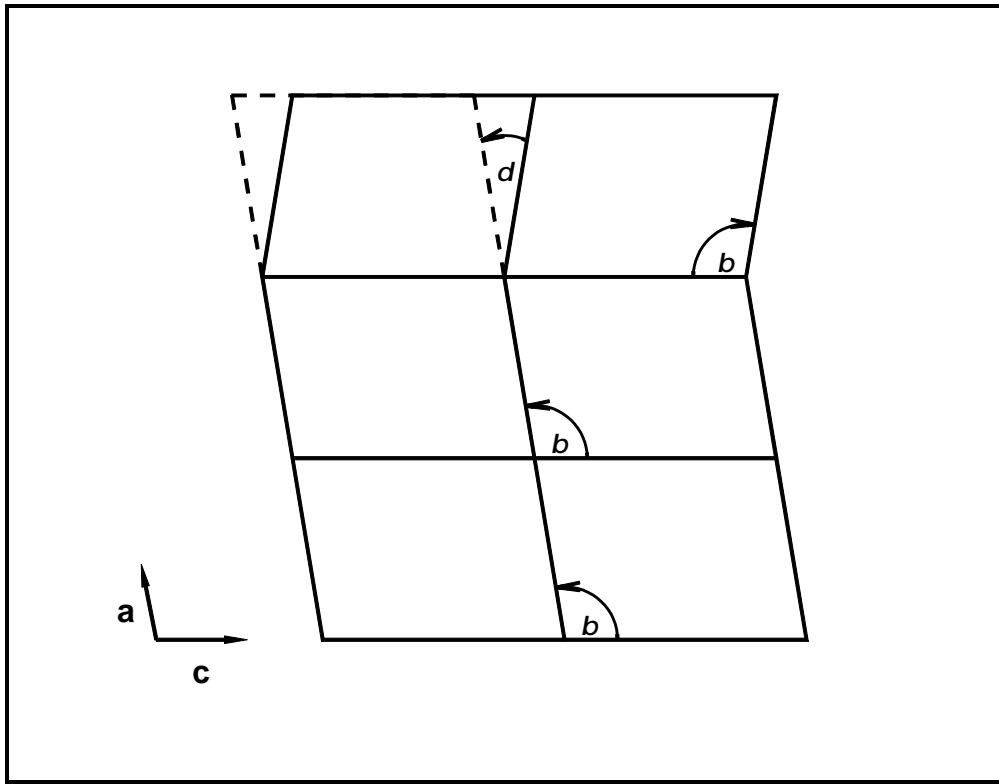


Abbildung 9: Stapelmöglichkeiten der monoklinen Elementarzellen entlang der a-Achse

Ausgehend von den zuvor beschriebenen Stapelfehlern muss der bei der experimentellen Bestimmung der Gitterkonstanten erhaltene monokline Winkel β als gemittelter Wert über alle korrekt und um 180° gedrehten Elementarzellen angesehen werden. Er muss somit kleiner sein als der tatsächliche monokline Winkel.

Untermauern lässt sich diese Vermutung durch den Vergleich der Gitterkonstanten der isotypen Festkörperstrukturen von $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,3,4\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (**19**)^[23] und $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,4,5\text{-Me}_4\text{C}_6\text{H}_2$ (**20**)^[23] mit den entsprechenden von **17**.

	17	20	19
a [Å]	7.192(1)	7.145(1)	7.422(1)
b [Å]	9.250(2)	9.232(2)	9.323(1)
c [Å]	20.000(4)	19.914(4)	20.050(4)
β [°]	94.20(3)	95.41(3)	98.23(3)

Tabelle 2: Gitterkonstanten der Verbindungen **17**, **19** und **20**

Während sich die Struktur von **19** noch ohne Probleme in $P2_1/c$ lösen und verfeinern lässt, gelingt dies im Fall von **20** zwar noch, es treten jedoch bei genauer Betrachtung auch dort schon die gleichen Probleme, wenn auch in geringerem Ausmaß, wie beim 1,2,4-Trimethylbenzol-Derivat **17** auf. Es zeigt sich also ein deutlicher Zusammenhang von Unordnungsproblematik und der Größe des tatsächlichen bzw. scheinbaren monoklinen Winkels. Je näher dieser an 90° liegt, desto stärker tritt das Unordnungsphänomen im Kristallmaterial auf.

Wahrscheinlich liegen im Einzelkristall viele Bereiche (sogenannte Kristallite) vor, die zwar in sich geordnet, aber unterschiedlich zueinander orientiert sind oder sich auf andere Weise voneinander unterscheiden. Die physikalisch-chemische Kristallografie beschreibt ein solches

Unordnungsproblem am ehesten mit dem Begriff der Korngrenze, die eine von vielen möglichen Störungen in Realstrukturen beschreibt^[35]. Dabei stoßen an einer Korngrenze zwei Kristallindividuen (Körner) aneinander, zu deren phänomenologischer Kennzeichnung die gegenseitige Orientierung (z.B. Drehung um eine bestimmte Achse) festgelegt werden muss. Man unterscheidet je nach Bezug zwischen den Gittern der beiden Kristallkörner zwischen Kleinwinkelkorngrenzen, Großwinkelkorngrenzen und Zwillingsgrenzen. Unter Voraussetzung des in Abb. 9 gezeigten Baufehlers ergibt sich für den die Orientierung der beiden Bereiche zueinander charakterisierenden Winkel ein Wert von $\delta > 8^\circ$ (da $\beta_{\text{real}} > 94.20(3)^\circ$) und man spricht von einer Großwinkelkorngrenze. Eine Zwillingsgrenze wird ausgeschlossen, da sich das Strukturmodell von 17 unter Zugrundelegung von Zwillingsgesetzen nicht verfeinern ließ. Während Kleinwinkelkorngrenzen das Wesen des Mosaikbaus eines jeden Realkristalls ausmachen und Teil eines jeden Beugungsexperiments sind, stellen Großwinkelkorngrenzen scheinbar, wie im Fall von 17, ein mit den gängigen Methoden schwer zu erfassendes Unordnungsproblem dar. Abb. 10 zeigt das Profil eines für das Beugungsexperiment an einem Kristall von 17 typischen Reflexes^[36], der durch seine deutliche Strukturierung die Annahme von Großwinkelkorngrenzen im Kristallmaterial von 17 untermauert.

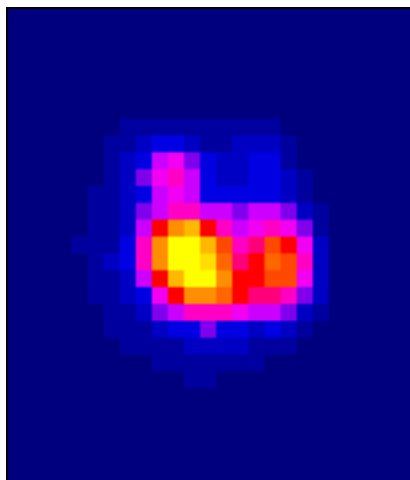


Abbildung. 10: Profil eines Reflexes im Beugungsbild eines Kristalls von 17

Als Hinweis auf das Vorliegen von Großwinkelkorngrenzen (deren Energie sich im Bereich von 0.5 J/m^2 bewegt^[35]) in **17** dient auch die Tatsache, dass diese Verbindung keinen scharfen Schmelzpunkt besitzt.

Abschließend ist zusammenzufassen, dass sich die Festkörperstruktur von **17** unter Annahme der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$ am besten beschreiben lässt, dies aber ungenügend bleibt, da die Beschreibung in einer Raumgruppe allein nicht den exakten Aufbau des Kristalls wiedergeben kann. Es verwundert deshalb nicht, dass abschließend lediglich die anisotropen thermischen Auslenkungsparameter des Bismuttrichloridfragments verfeinert werden konnten, während die Werte für die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoff- und Wasserstoffatome auf plausible Werte gesetzt und konstant gehalten werden mussten. Außerdem wurden die Wasserstoffatome auf idealisierte Positionen gesetzt. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung unter Verwendung des „Reitermodells“ in die Verfeinerung mit einbezogen und hatten außerdem die Freiheit, sich um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen. Die Ringkohlenstoffatome des Aromaten wurden als starre Gruppe in Form eines regelmäßigen Sechsecks mit einem C-C-Abstand von 1.39 \AA in die Verfeinerung mit einbezogen. Für die Längen der C-C-Bindungen zwischen den Kohlenstoffatomen der drei Methylgruppen und den entsprechenden Ringkohlenstoffatomen sowie für die Abstände der Methylkohlenstoffatome von den entsprechenden Ringkohlenstoffatomen in den ortho-Positionen wurden idealisierte Abstände vorgegeben (1.52 bzw. 2.52 \AA) und innerhalb einer geschätzten Standardabweichung verfeinert.

3.1.3.2 Die Festkörperstruktur von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (**17**)

In der Kristallstruktur von **17** besitzt das Bismutatatom fünf benachbarte Chloratome im Gegensatz zu acht Chloratomen in der Koordinationssphäre des unsolvatisierten Bismuttrichlorids **7**^[28]. Geht man davon aus, dass die 1,2,4-Trimethylbenzolsolvatation drei schwache Bi-Cl-Kontakte ersetzt, so verhält sich 1,2,4-Trimethylbenzol wie m-Xylol in der Festkörperstruktur von $[\text{BiCl}_3(1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**13b**)^[24]. Zur Beschreibung der Festkörperstruktur von **17** verbindet man zunächst formal zwei BiCl_3 -Fragmente zu einem zentrosymmetrischen Dimer verbunden durch zwei Bi-Cl-Kontakte (3.137(8) Å). Diese quasisymmetrischen Einheiten sind zusätzlich über weitere Bi-Cl-Kontakte (3.247(6) Å) verknüpft, wodurch sich eindimensionale polymere Ketten entlang der kristallografischen a-Achse ergeben.

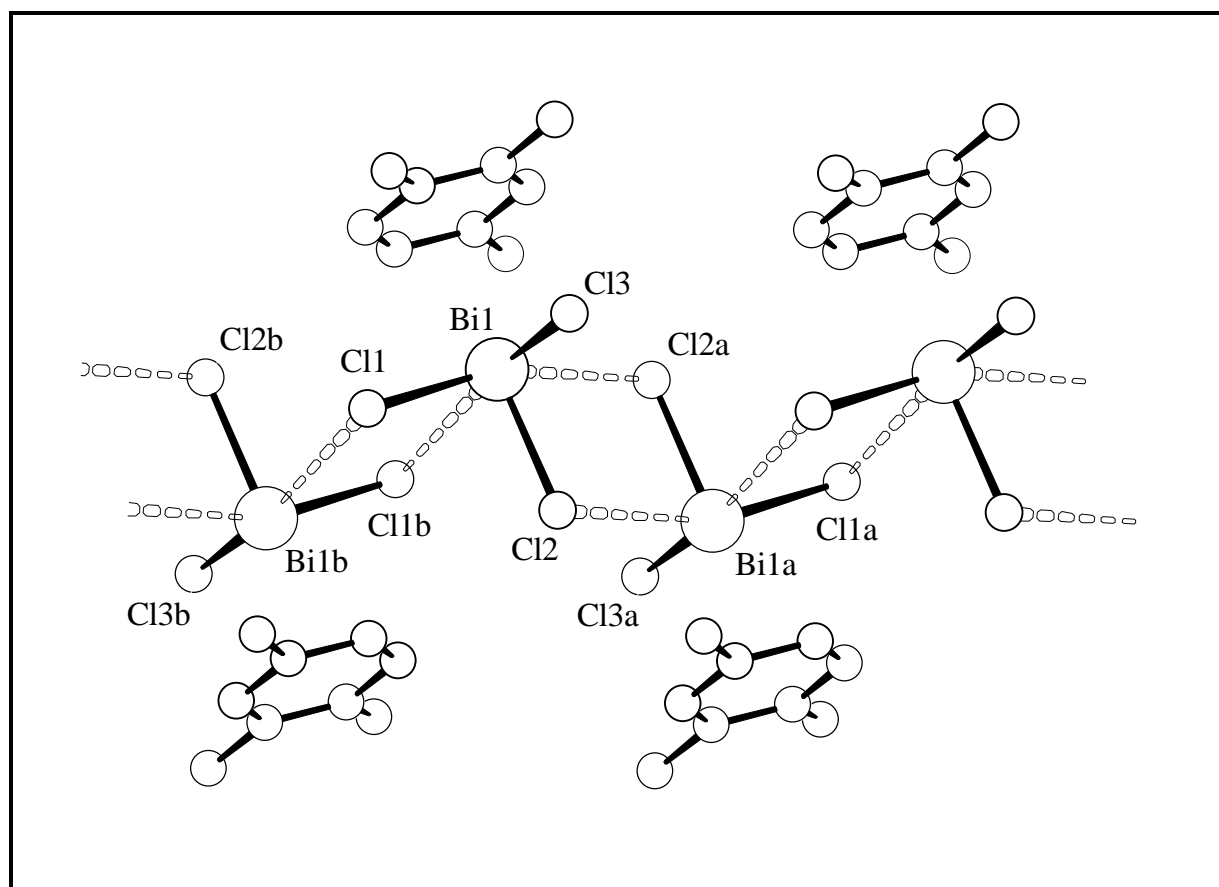


Abbildung 11: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **17**
(Symmetrie-Codes: a = 1-x, -y, 1-z; b = -x, -y, 1-z)

Dabei entspricht der Kettenaufbau dem in $[\text{BiCl}_3(1,3\text{-Me}_2\text{C}_6\text{H}_4)]$ (**13b**)^[24] und im wesentlichen dem auch in verschiedenen Tetrahalogenobismutaten^[37] sowie im roten CpBiCl_2 (**18**)^[32] gefundenen.

Vernachlässigt man das koordinierte Aren sowie das nicht in die Kettenbildung einbezogene Chloratom, so lässt sich das resultierende Motiv als eine Kette aus eckenverknüpften Bi_2Cl_2 -Vierringen beschreiben. Die Betrachtung der vollständigen Koordinationssphäre (fünf Chloratome und ein Aren) sowie die Annahme des Zentrums des aromatischen Ringes als Koordinationsposition führt zu einer leicht verzerrten oktaedrischen Koordinationsfigur für jedes Bismutatom. Somit lässt sich die Festkörperstruktur von **17** auch als Kettenpolymer bestehend aus kantenverknüpften Oktaedern beschreiben.

Der Abstand des Bismutatoms zur Ebene der Ringkohlenstoffatome des 1,2,4-Trimethylbenzols beträgt $3.01(1) \text{ \AA}$, wobei die individuellen Bi-C-Abstände im Bereich von $3.206(12)$ - $3.456(7) \text{ \AA}$ liegen. Die Ringverschiebung von lediglich 0.12 \AA belegt das Vorliegen einer nahezu idealen η^6 -Koordination.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Bi1	C1	3.456(7)
Bi1	C2	3.422(9)
Bi1	C3	3.298(11)
Bi1	C4	3.206(12)
Bi1	C5	3.242(12)
Bi1	C6	3.368(9)

Tabelle 3: Bismut-Kohlenstoff-Abstände [\AA] in Verbindung **17**

Aus den Längen der drei kürzeren Bi-Cl-Bindungen [Bi1-Cl1 2.532(5), Bi1-Cl2 2.524(5) und Bi1-Cl3 2.451(6) Å] sowie den entsprechenden Cl-Bi-Cl-Winkeln [Cl1-Bi1-Cl2 89.33(17), Cl1-Bi1-Cl3 94.0(2) und Cl2-Bi1-Cl3 88.8(2)°] geht hervor, dass in **17** die Geometrie des BiCl₃-Fragments im Vergleich zur Festkörperstruktur reinen Bismuttrichlorids (**7**)^[28] [Bi-Cl 2.468(4)-2.518(7) Å und Cl-Bi-Cl 84.45(14)-94.9(3)°] nahezu erhalten geblieben ist.

3.1.3 Vergleichende Betrachtung der Bi-Aren-Wechselwirkungen in **16**, **17** und bisher bekannten Bi-Aren-Komplexen

In der folgenden Tabelle sind zum Zwecke des Vergleichs für alle strukturbekannten Bismut(III)-Aren-Komplexe die Abstände des Bismutatoms von der besten Ebene der sechs Ringkohlenstoffatome des Aromaten aufgeführt. Die entsprechenden Werte belegen, dass die Bi-Aren-Bindungen in **16** und **17** stärker als im Benzol-Derivat **9**, geringfügig schwächer als im Mesitylen-Derivat **14** und erwartungsgemäß viel schwächer als in dem kationischen Komplex [Bi(C₆Me₆)Cl₂][AlCl₄] (**10**) und in [BiCl₂(C₅H₅)] (**18**) sind.

Bei den neutralen BiCl₃-Aren- π -Komplexen mit einem BiCl₃/Aren-Verhältnis von 1:1 ist vor allem bei Berücksichtigung der Zahl der sekundären Bi-Cl-Kontakte eine Tendenz zu stärkerer Metall-Aren-Bindung bei zunehmender Basizität des Arens, d. h. zunehmender Anzahl der Methylgruppen, erkennbar, auch wenn sich die Zahlenwerte nicht in allen Fällen signifikant unterscheiden (Tab. **4**).

Verbindung	Lit	Bi-LSP [\AA]	Bi-Cl-Kontakte (prim. + sek.)	IP ₁ des Arens [eV] ^{[38]1}
BiCl ₃ ·C ₆ H ₆ (9)	[20]	3.20(2)/3.08(2)	3 + 3/3 + 3	9.24
BiCl ₃ ·MeC ₆ H ₅ (12)	[23]	3.09/3.16	3 + 3/3 + 3	8.82
BiCl ₃ ·1,2-Me ₂ C ₆ H ₄ (13a)	[24]	2.97/2.98	3 + 3/3 + 2	8.56
BiCl ₃ ·1,3-Me ₂ C ₆ H ₄ (13b)	[24]	2.97	3 + 2	8.58
BiCl ₃ ·1,4-Me ₂ C ₆ H ₄ (13c)	[24]	3.05/3.06	3 + 2/3 + 2	8.44
BiCl ₃ ·1,3,5-Me ₃ C ₆ H ₃ (14)	[25]	2.96-3.10	3 + 3	8.40
BiCl ₃ ·1,2,3-Me ₃ C ₆ H ₃ (16)	diese Arbeit	3.094(4)	3 + 3	8.48
BiCl ₃ ·1,2,4-Me ₃ C ₆ H ₃ (17)	diese Arbeit	3.014(9)	3 + 2	8.27
BiCl ₃ ·1,2,3,4-Me ₄ C ₆ H ₂ (19)	[23]	2.96	3 + 2	-
BiCl ₃ ·1,2,3,5-Me ₄ C ₆ H ₂ (21)	[23]	3.01	3 + 2	-
BiCl ₃ ·1,2,4,5-Me ₄ C ₆ H ₂ (20)	[23]	3.03	3 + 2	8.03
[(BiCl ₃) ₂ (C ₆ Me ₆)] (15)	[26]	3.06	3 + 3	-
[Bi(C ₆ Me ₆)Cl ₂][AlCl ₄] (10)	[21]	2.72	-	-
[BiCl ₂ (C ₅ H ₅)] (18)	[32]	2.31/2.34	-	-

Tabelle 4: Abstände zwischen Bismutatatom und bester Ebene des Aromaten und das erste Ionisationspotential als Maß für die Basizität einiger Aromaten

¹Alle angegebenen „ersten Ionisationspotentiale“ beruhen auf Photoionisations-Untersuchungen der entsprechenden Aromaten.

3.2 Das Reaktionssystem Bismut(III)-oxid/Trifluoressigsäureanhydrid

In der Literatur sind verschiedene Möglichkeiten zur Herstellung von $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) beschrieben. Für die Synthese dieser Verbindung bietet sich unter anderem das Verfahren von Radheshwar, Dev und Cady^[7] an. Die zur Charakterisierung angegebenen Daten lassen jedoch Zweifel an der Identität des Produkts aufkommen. Im Rahmen dieser Arbeit wurde für die Synthese des Bismut(III)-trifluoracetats (**4**) die Reaktion von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) gewählt, die allerdings erst nach Optimierung der Reaktionsbedingungen das gewünschte Produkt lieferte. Wird dagegen verfahren wie in [7] beschrieben, erhält man ein Produktgemenge.

3.2.1 $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) und $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) als Bestandteile des „Bismuttrifluoracetats“ von Radheshwar *et al.*

Die Reaktion von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) unter den von Radheshwar *et al.* beschriebenen Bedingungen (großer Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid) führt nach einer Reaktionszeit von ca. 35 Stunden zu einem weißen Feststoff. Bisher wurde angenommen, dass es sich dabei um das Bismuttrifluoracetat $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) handelt, in der Hauptsache basierend auf der elementaranalytischen Untersuchung des Kohlenstoff- und Fluorgehalts. Dies konnte jedoch im Rahmen dieser Arbeit nicht bestätigt werden. Vielmehr handelt es sich bei dem zuvor erwähnten weißen Feststoff um ein Gemisch aus $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) und $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**). Dieser Befund steht für sich genommen nicht im Widerspruch mit den in der Literatur angegebenen Analysendaten, da ein 1:1-Gemisch der beiden Substanzen rechnerisch den gleichen Kohlenstoffgehalt aufweist wie $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**).

Während Kristalle von **22** direkt aus der Reaktionslösung über dem weißen Feststoff isoliert und kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden konnten, gelang die Charakterisierung im Falle von **23** nur indirekt in Form des dreikernigen Arenkomplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (**24**), der bei Behandlung des Feststoffes mit den entsprechenden Aromaten entsteht. (→ Kapitel 3.2.5 und 3.2.6).

3.2.2 Herstellung des Bismut(III)-trifluoracetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**)

Wird bei der Umsetzung von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) die Reaktionszeit auf zwei Wochen erhöht und lediglich ein geringer Überschuss an **3** eingesetzt, so wird ein weißer Feststoff erhalten, der geringe Spuren an grau-braunen Bestandteilen aufweist, ein Anzeichen beginnender Zersetzung des Reaktionsprodukts. Die Aufarbeitung des Rohproduktes mit Pentan ergibt ein hydrolyse- und oxidationsempfindliches weißes Pulver, das nach Abtrennung der leicht grauen Pentanlösung und anschließendem Trocknen am Hochvakuum erhalten wird. Der elementaranalytisch gefundene Wert für den Kohlenstoffgehalt des Reaktionsproduktes liegt sehr nahe bei dem für $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) berechneten Wert. Die Komplexierung mit Hexamethylbenzol und die kristallstrukturanalytische Charakterisierung des auf diesem Weg erhaltenen Arenkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) bestätigt indirekt das Vorliegen des gewünschten Trifluoracetats. (→ Kapitel 3.3.1 und 3.3.2)

3.2.3 Umsetzung von Bismut(III)-oxid mit Trifluoressigsäureanhydrid - Abhängigkeit des Produktspektrums von den Reaktionsbedingungen

Bei der Aufklärung der Reaktion von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) wurde festgestellt (s.o.), dass diese Reaktion nur unter bestimmten Bedingungen zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) führt. Werden die Bedingungen nicht eingehalten, entsteht ein Gemenge, das in identifizierbaren Mengen die Verbindungen $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**), $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) und $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) enthält. Dieser Befund ist nur erklärbar, wenn man annimmt, dass die Reaktion von $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) langsam, die Reaktion von $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) sehr viel schneller verläuft. Die langsame Farbänderung der Reaktionsmischung vom Gelb des Bismut(III)-oxids (**5**) zum weißen Produktgemisch weist außerdem auf langsame Reaktionsschritte vom Bismut(III)-oxid **5** zum $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) hin.

Den Reaktionsverlauf beschreibt die folgende Gleichung:

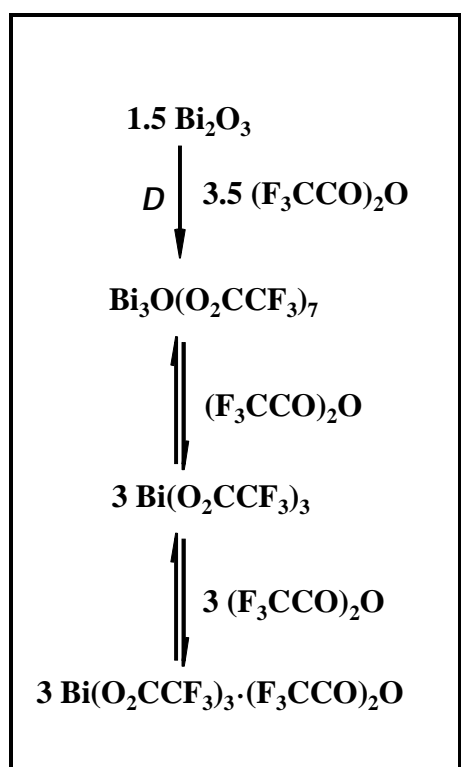


Abbildung 12: Reaktionsverlauf bei der Umsetzung von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**)

Die in den Kapiteln 3.2.1 und 3.2.2 präsentierten Ergebnisse lassen sich dann wie folgt verstehen:

Fall 1: Reaktionszeit ca. 35 h, großer Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid;

Aufgrund der relativ kurzen Reaktionszeit und des langsamen zweiten Reaktionsschritts von $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) wird als wesentlicher Bestandteil des Produktgemisches

noch $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) erhalten, das noch nicht zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) weiterreagiert hat. Gleichzeitig enthält das Produktgemisch als weiteren Bestandteil $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**), da dessen Bildung aus $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) vergleichsweise schnell erfolgt und durch den großen Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid begünstigt wird. Die Reaktion verläuft hier also kinetisch kontrolliert.

Fall 2: Reaktionszeit ca. 2 Wochen, sehr geringer Überschuss an Trifluoressigsäureanhydrid;

Bei hinreichend langer Reaktionszeit sind keine merklichen Mengen der dreikernigen Verbindung **23** im Produktgemisch enthalten, da eine vollständige Weiterreaktion zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) stattgefunden hat. Aufgrund des nur unerheblichen Überschusses an Trifluoressigsäureanhydrid wird der folgende Reaktionsschritt zum Anhydrid-Addukt **22** jedoch weitestgehend verhindert und das Gleichgewicht zwischen den drei Reaktionsprodukten (Abb. 13) stellt sich zugunsten des Bismut(III)-trifluoracetats **4** ein. In diesem Fall verläuft die Reaktion unter thermodynamischer Kontrolle.

3.2.4 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von *catena*-Poly[tris(μ -trifluoracetato- $\kappa^2\text{O}$: $\kappa^2\text{O}'$; κO , $\kappa\text{O}'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- κO , $\kappa\text{O}'$)] (**22**)

3.2.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Im Rahmen der kristallstrukturanalytischen Untersuchung des Anhydrid-Addukts **22** konnte auf der Basis des Röntgenbeugungsexperiments die azentrische Raumgruppe $P2_1$ bestimmt werden. Bei der nachfolgenden Bestimmung der Schweratomposition mit Hilfe der Patterson-Methode wurde die Position des Bismutatoms erhalten. In der Regel genügt die Information einer solchen Schweratomposition, um das Phasenproblem im Grundsatz zu lösen, d.h. die experimentell nicht zugänglichen Phasenwinkel der interferierenden, gebeugten

Röntgenstrahlung in so guter Näherung zu berechnen, dass eine anschließende Differenz-Fouriersynthese eine dem tatsächlichen Strukturmodell möglichst nahekommende Darstellung der Elektronendichteverteilung im Kristall liefern kann. Die so auf Basis der Schweratompositionen berechnete ΔF -Synthese muss jedoch nicht in jedem Fall die wahre Raumgruppensymmetrie widerspiegeln. Oftmals ist die Lage der Schweratome für sich genommen auch mit einer Raumgruppe höherer Symmetrie vereinbar^[39]. Dies ist in der Raumgruppe $P2_1$ immer dann der Fall, wenn ein Schweratom in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur gefunden wird. Der Ursprung der Elementarzelle wird in diesem Fall bezüglich der a- und der c-Achse durch die 2_1 -Achse in Richtung $[0\ 1\ 0]$ festgelegt. Die Lage des Ursprungs in Richtung $[0\ 1\ 0]$ wird jedoch aufgrund der willkürlich festgelegten y-Koordinate des Schweratoms bestimmt. Stellt man sich nun ein Bismutatome bei x, y, z und das symmetrieäquivalente bei $-x, 0.5+y, -z$ (entsprechend der 2_1 -Achse) vor, dann erkennt man, dass diese Anordnung der beiden Bismutatome die Symmetriebedingungen der Raumgruppe von $P2_1/m$ erfüllt, wobei die Spiegelebenen m die y-Achse an der y-Koordinate der Bismutatome schneiden. Das Vorhandensein dieser Spiegelebene m und des daraus resultierenden Inversionszentrums wird als *Pseudosymmetrie* bezeichnet.

Die mit der Phaseninformation der Bismutatome berechnete Elektronendichteverteilung enthält die Maxima zweier Strukturmodelle, die sich wie Bild und Spiegelbild zueinander verhalten. Aus diesem „Doppelbild“, d.h. der insgesamt doppelten Anzahl an Peaks im Vergleich zu der tatsächlichen Anzahl an Atompositionen, wurden auf der Grundlage von bekannten bzw. chemisch plausiblen Bindungslängen und -winkeln die zum wahren Strukturmodell zugehörigen Molekülfragmente ausgewählt und ein bis auf einige Fluoratompositionen vollständiges Strukturmodell entwickelt. Auf der Basis dieses Modells lieferten anschließende Differenz-Fouriersynthesen alle noch fehlenden Fluoratompositionen. Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden die Atompositionen und die anisotropen

thermischen Auslenkungsparameter aller Atome verfeinert, wobei für die C-C-, C-O-, C-F- und F-F-Abstände idealisierte Abstände vorgegeben und innerhalb einer geschätzten Standardabweichung verfeinert wurden.

3.2.4.2 Die Festkörperstruktur von *catena*-Poly[tris(μ -trifluoracetato- κ^2O : κ^2O' ; κO , $\kappa O'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- κO , $\kappa O'$] (**22**)

Im Festkörper liegt $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) in Form von $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_\infty$ -Ketten mit terminalen bidentaten Trifluoressigsäureanhydrid-Liganden an jedem Bismutatatom vor. Die Kettenaufbaurichtung ist $[0\ 1\ 0]$. Zwei der drei Trifluoracetatgruppen fungieren als zweizählig verbrückende Liganden zwischen benachbarten Bismutatomen, die dritte ist dreizählig verbrückend^[40].

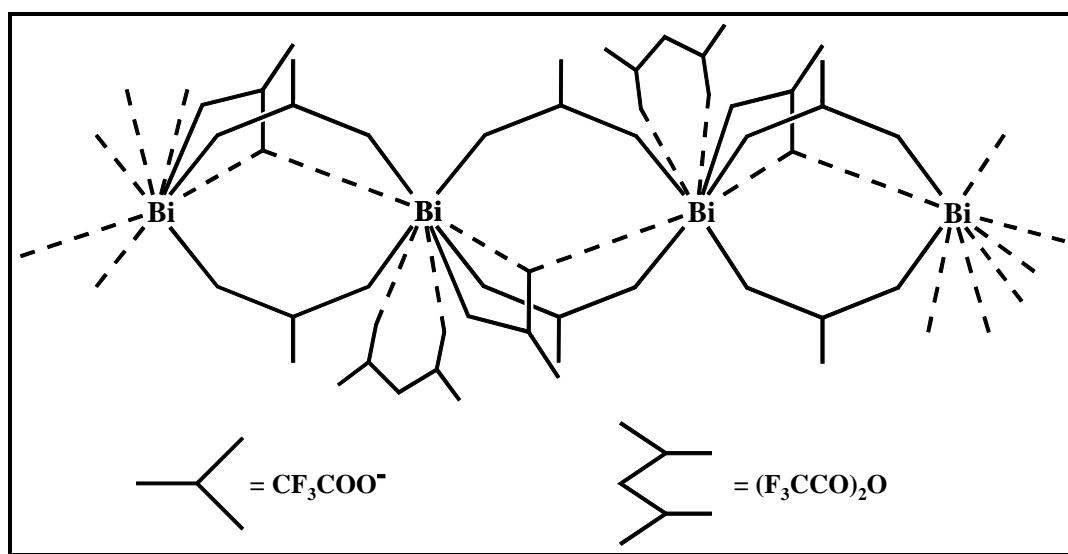


Abbildung 13: Schematische Darstellung der Kettenstruktur im Festkörper von **22**

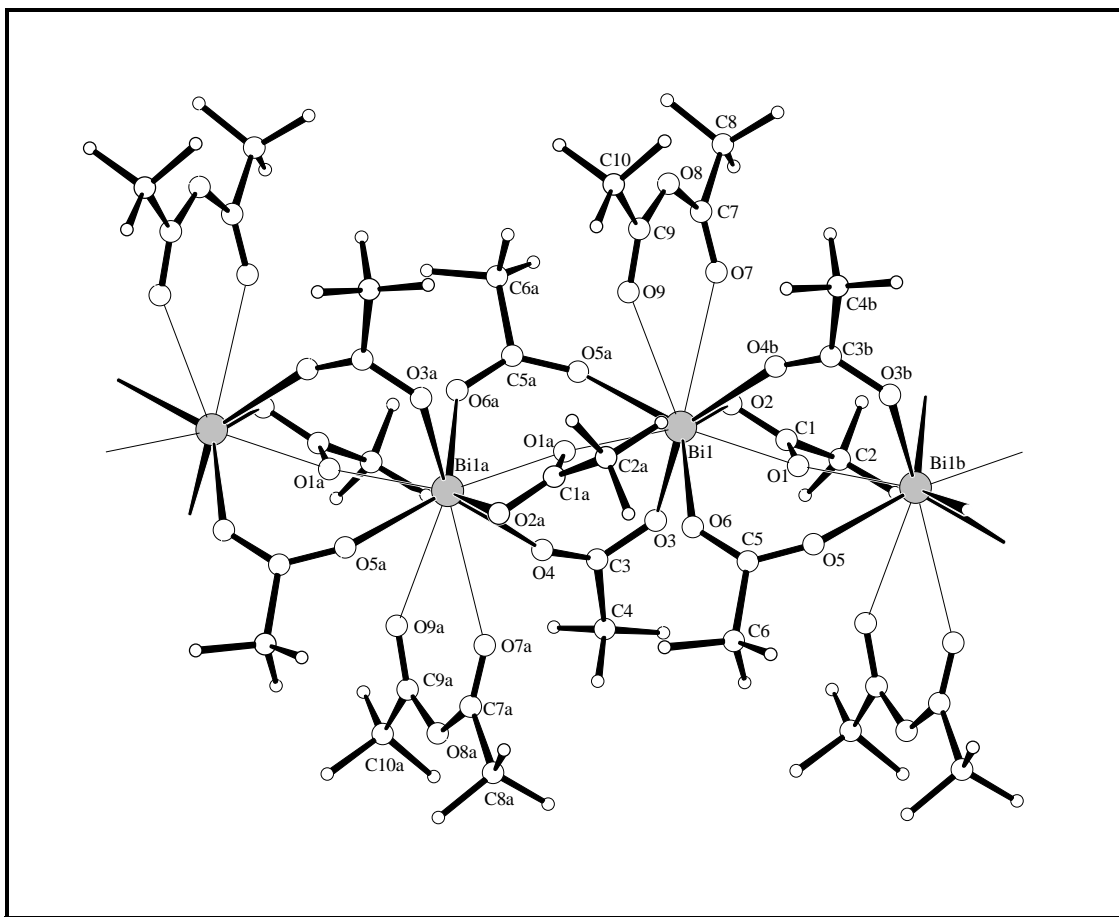


Abbildung 14: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **22**
(Symmetrie-Codes: a = -x, 0.5+y, -z; b = -x, -0.5+y, -z)

Für jedes Bismutatom ergeben sich sieben Bi-O-Kontakte in einem Bereich von 2.296(13)-2.636(14) Å und als Koordinationsfigur eine stark verzerrte pentagonale Bipyramide, wobei O3 und O4b die axialen Positionen besetzen. Der entsprechende O3-Bi1-O4b-Winkel von 145.4(6)° stellt ein quantitatives Maß für die Verzerrung der Koordinationsfigur dar, die damit geringfügig stärker ausgeprägt ist als in der ebenfalls pentagonal pyramidalen Koordinationsfigur des Bismutatoms in der kürzlich in Fortführung des Themas kristallstrukturanalytisch bestimmten Festkörperstruktur von $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**), in der der entsprechende Winkel ungefähr 150° beträgt^[41].

Unter Vernachlässigung des Anhydrids ist bei dieser 7-fachen Koordination eine Koordinationslücke zwischen O2, O5a und O4b zu erkennen. Diese Lücke in der Koordinationssphäre des Bismutatoms wird durch die Koordination eines

Trifluoressigsäureanhydridmoleküls über zwei schwache Bi-O-Kontakte (3.011(17) Å, 3.062(17) Å) formal geschlossen, so dass sich für jedes Bismutatatom der Kette eine mit insgesamt neun Bi-O-Kontakten vollständig gefüllte Koordinationssphäre ohne merkliche Lücke ergibt. Eine Verbindung mit vergleichbarer Bindungssituation stellt das Säure-Addukt des Bismut(III)-trifluoracetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HOCCF}_3$ (**8**) dar^[8], in dessen Festkörperstruktur $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HOCCF}_3]_\infty$ -Ketten vorliegen und das Bismutatatom ebenfalls die Koordinationszahl neun besitzt.

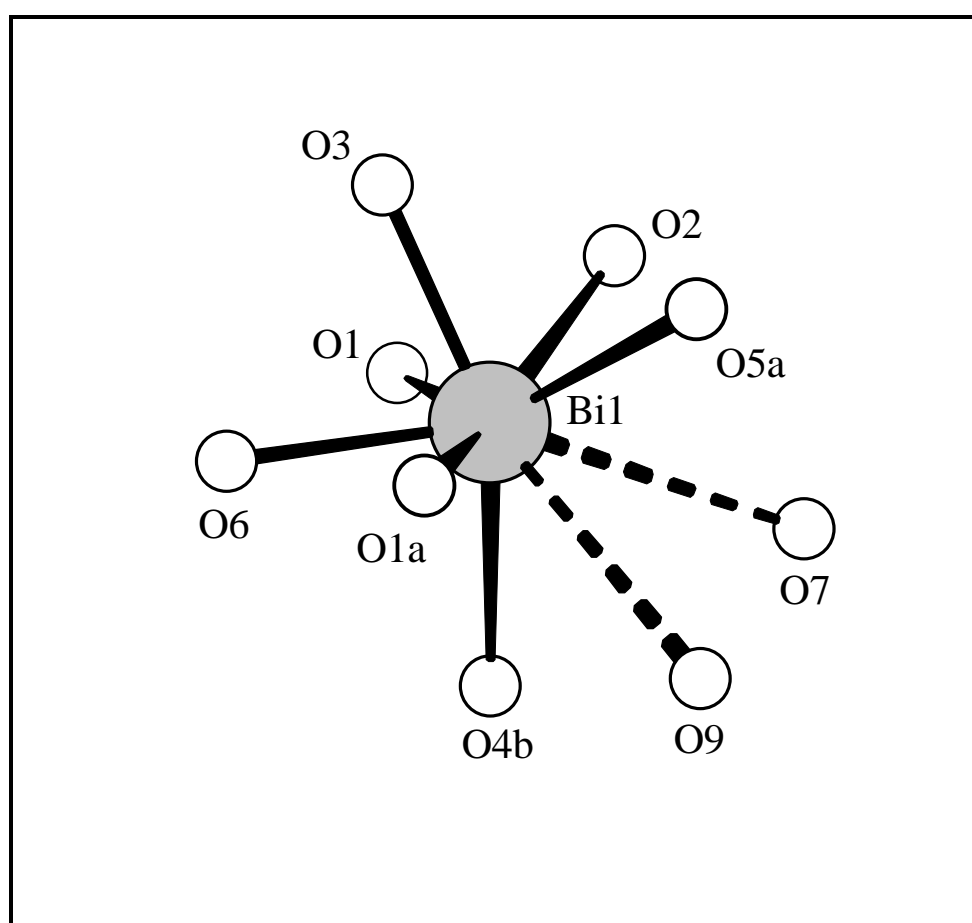


Abbildung 15: Koordinationsfigur des Bismutatoms in **22**
(Symmetrie-Codes: a = 2-x, 0.5+y, 2-z; d = 2-x, -0.5+y, 2-z)

Umgekehrt lässt sich die Verzerrung der zuvor beschriebenen pentagonal-bipyramidalen Koordination auch als Folge der Anwesenheit des zusätzlich koordinierten Trifluoressigsäureanhydridmoleküls interpretieren. Bemerkenswert ist, dass die beiden

kürzesten Bi-O-Abstände in *trans*-Position zu den beiden längsten Bi-O-Kontakten zu beobachten sind.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	O3	2.203(14)
Bi1	O6	2.296(13)
Bi1	O5a	2.416(14)
Bi1	O2	2.427(15)
Bi1	O1	2.462(15)
Bi1	O4b	2.553(18)
Bi1	O1a	2.636(14)
Bi1	O7	3.011(17)
Bi1	O9	3.062(17)

Tabelle 5: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung **22**
(Symmetrie-Codes: a = -x, 0.5+y, -z; b = -x, -0.5+y, -z)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O3	Bi1	O4b	145.5(6)
O6	Bi1	O1	80.2(5)
O1	Bi1	O2	53.4(4)
O2	Bi1	O5a	79.0(5)
O5a	Bi1	O1a	72.8(5)
O1a	Bi1	O6	70.1(5)
O3	Bi1	O9	150.5(6)
O6	Bi1	O7	150.6(6)

Tabelle 6: Ausgewählte Winkel [°] der Verbindung **22**
(Symmetrie-Codes: a = -x, 0.5+y, -z; b = -x, -0.5+y, -z)

3.2.5 Synthese des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)tribismut-Aren-Komplexes



Ein 1:1-Gemenge von Bismut(III)-trifluoracetat (**23**) und Hexamethylbenzol löst sich bei Raumtemperatur in Toluol rasch. Aus der klaren, gelben Lösung kristallisieren bei -30°C innerhalb eines Tages gelbe, plättchenförmige Kristalle der Verbindung (**24**). Diese sind extrem luftempfindlich und können nicht unzersetzt von anhaftender Mutterlauge befreit werden. Trotz der extremen Empfindlichkeit der Kristalle gelingt es, einen geeigneten Einkristall dieser Verbindung zu isolieren und kristallstrukturanalytisch die Festkörperstruktur von **24** zu bestimmen. Damit wird indirekt die Identität des dreikernigen, basischen Bismut(III)-trifluoracetats (**23**) bewiesen.

3.2.6 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)-tribismut-Aren-Komplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (**24**)

3.2.6.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Die Strukturlösung gelingt unter Zugrundelegung der im Rahmen des Röntgenbeugungsexperiments bestimmten Elementarzelle und der triklinen Raumgruppe $P\bar{1}$. Aus einer Patterson-Synthese (Schweratommethode) konnten die Positionen der drei Bismutatome ermittelt werden. Die übrigen Nichtwasserstoffatompositionen wurden durch mehrere ΔF -Synthesen erhalten. Die Wasserstoffatome wurden auf idealisierte Positionen gesetzt. Die Verfeinerung der anisotropen thermischen Auslenkungsparameter war lediglich für die drei Bismutatome möglich, die isotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoff- und Sauerstoffatome wurden auf der Grundlage von bekannten bzw. chemisch plausiblen Werten

gesetzt, während diese für die Fluoratome frei verfeinert wurden. Im Rahmen der Strukturverfeinerung wurden die Atompositionen aller Atome verfeinert, wobei für die C-C- und C-O-Abstände idealisierte Abstände vorgegeben und innerhalb einer geschätzten Standardabweichung verfeinert wurden. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen sowie die Fluoratome wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung unter Verwendung des „Reitermodells“ in die Verfeinerung mit einbezogen und hatten außerdem die Freiheit, sich um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen. Die U_{iso} -Werte der Wasserstoffatome wurden beim 1.5fachen der U_{eq} -Werte der benachbarten Kohlenstoffatome gehalten.

3.2.6.2 Die Festkörperstruktur des μ_3 -Oxo-heptakis(trifluoroacetato)tribismut-Aren-Komplexes $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (**24**)

Bei der Verbindung **24** handelt es sich um das Toluolsolvat eines drei-kernigen Aren-Metall-Komplexes der Zusammensetzung $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$, in dessen Zentrum sich eine dreieckige Bi_3O -Einheit mit geringfügig unterschiedlichen Bi-Bi-Abständen befindet (Tab. 7). Diese Abstände sind wesentlich größer als die Summe der kovalenten Radien zweier Bi-Atome, und es liegen folglich keine Bi-Bi-Bindungen vor. Die drei Bi-Atome sind über ein μ_3 -Sauerstoffatom verbunden, das zu den Bismutatomen nicht äquidistant und aus der Ebene der Bi_3 -Einheit um 0.24 Å herausgehoben ist.

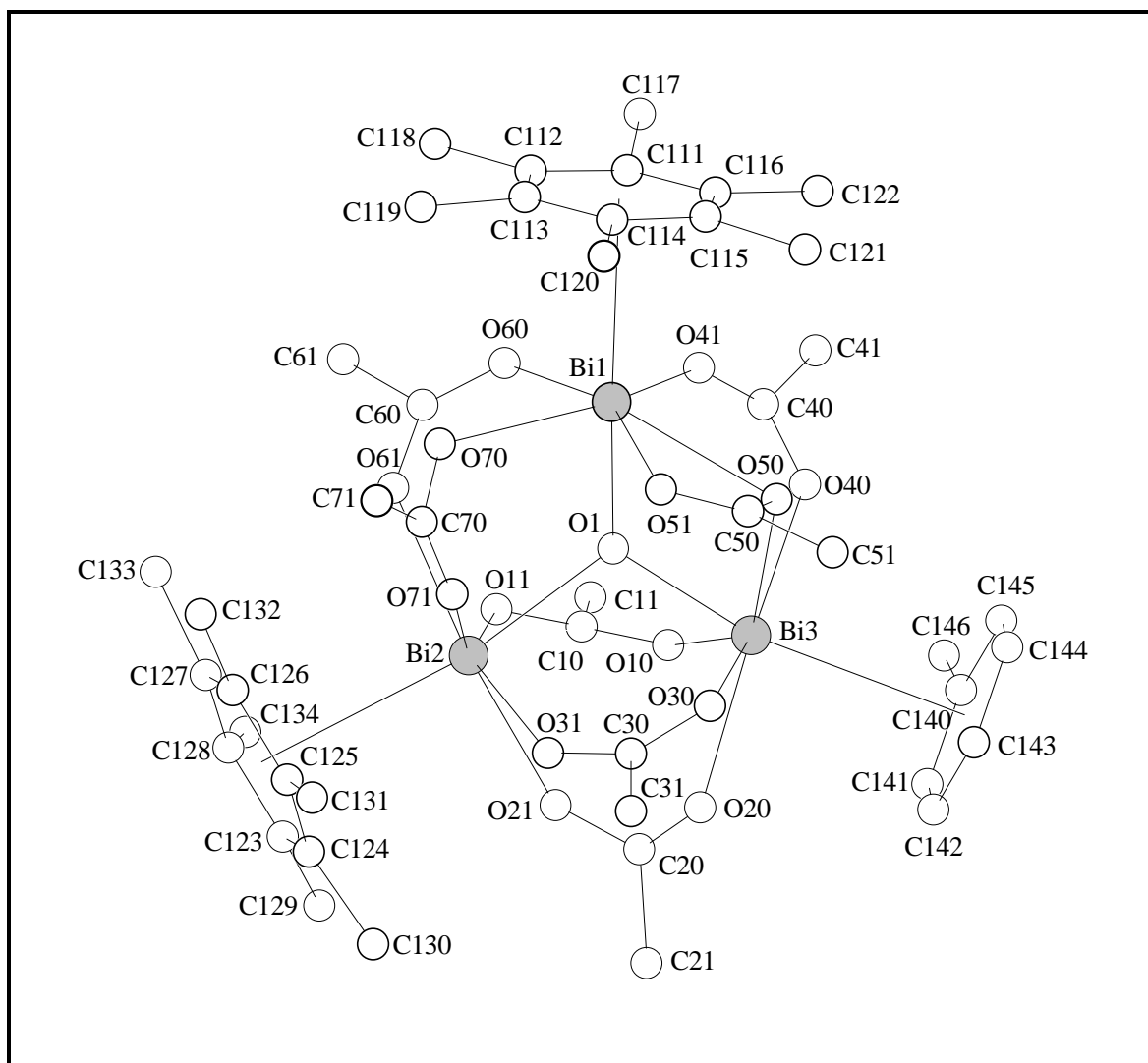


Abbildung 16: $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7\} \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ -Einheit in der Festkörperstruktur von **24**
Die Wasserstoffatome sowie die Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Bi1	Bi2	3.940(15)
Bi1	Bi3	3.727(9)
Bi2	Bi3	3.731(7)

Tabelle 7: Bismut-Bismut-Abstände [\AA] in Verbindung **24**

Von den sieben Trifluoracetatgruppen, die in **24** vorliegen, fungieren sechs eindeutig als zweizählige, verbrückende Liganden zwischen zwei Bi-Atomen, während die siebte als

dreizähliger Ligand zwischen Bi1 und Bi3 vorliegt. Die zugehörigen Bi-O-Abstände liegen in einem Bereich von 2.21(1)-2.64(3) Å und sind damit in den meisten Fällen deutlich länger als die Summe der kovalenten Radien von Sauerstoff und Bismut (Tab. 8).

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	O1	2.11(4)
Bi2	O1	2.38(4)
Bi3	O1	2.15(4)
Bi1	O41	2.21(1)
Bi1	O50	2.64(3)
Bi1	O51	2.61(2)
Bi1	O60	2.22(2)
Bi1	O70	2.56(2)
Bi2	O11	2.43(1)
Bi2	O21	2.47(3)
Bi2	O31	2.46(2)
Bi2	O61	2.44(3)
Bi2	O71	2.25(1)
Bi3	O10	2.52(3)
Bi3	O20	2.36(2)
Bi3	O30	2.47(2)
Bi3	O40	2.45(3)
Bi3	O50	2.57(4)

Tabelle 8: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung 24

Die Bismutatome Bi1 und Bi3 sind durch zwei Trifluoracetatliganden verbrückt, wobei eine Trifluoracetatgruppe als zweizähniger und die andere als dreizähniger Ligand fungiert. Die Liganden liegen oberhalb bzw. unterhalb der Ebene der Bi₃-Einheit (Tab. 9).

Die Verbrückung der Bismutatome Bi1 und Bi2 wird durch zwei als zweizählige Liganden fungierende Trifluoracetatgruppen erreicht, die jeweils oberhalb bzw. unterhalb der Bi₃-Ebene angeordnet sind.

Zwischen den Bismutatomen Bi2 und Bi3 sind drei verbrückende Trifluoracetatgruppen angeordnet, die als zweizählige Liganden fungieren. Der mittlere dieser Trifluoracetatliganden liegt nahezu genau in der Ebene der drei Bi-Atome. Die beiden übrigen zweizähligen Liganden sind oberhalb bzw. unterhalb dieser Ebene angeordnet (Tab. 10).

Ausgewählte Ebene	∠ Ausgewählte Ebene/Bi ₃ -Ebene[°]
Bi2 - C10 - Bi3	102.9
Bi2 - C20 - Bi3	0.7
Bi2 - C30 - Bi3	78.0
Bi1 - C40 - Bi3	120.2
Bi1 - C50 - Bi3	64.4
Bi1 - C60 - Bi2	49.5
Bi1 - C70 - Bi2	130.5

Tabelle 9: Winkel [°] zwischen der Bi₃-Ebene und ausgewählten Ebenen in Verbindung 24

An alle Bi-Atome der zentralen Bi₃O-Einheit ist ein Aren koordiniert. Dabei handelt es sich bei Bi1 und Bi2 jeweils um Hexamethylbenzol und bei Bi3 um Toluol. Die Aromaten sind nahezu η⁶ an die Ecken der Bi₃O-Einheit koordiniert.

Die Abstände zwischen dem Bismutatatom Bi1 und den Ringkohlenstoffatomen C111-C116 des entsprechenden Hexamethylbenzols(1) liegen in einem Bereich von 3.09(2)-3.29(2) Å. Für den Abstand zwischen Bi1 und dem Mittelpunkt des Hexamethylbenzols(1) wird ein Wert von 2.875 Å gefunden. Der Winkel, den die beste Ebene des Aromaten mit der Ebene der drei Bismutatome bildet, beträgt 93.0° und deutet auf eine nur geringe Abweichung von einer idealen η^6 -Koordination hin.

Im Fall des Bismutatoms Bi2 werden die Bi-C-Abstände zu den Ringkohlenstoffatomen des Hexamethylbenzols(2) im Bereich von 3.236(14)-3.556(11) Å gefunden. Der Mittelpunkt des Hexamethylbenzols(2) ist 3.102 Å vom Bismutatatom Bi2 entfernt. Dieser Abstand ist um 0.23 Å länger als der entsprechende Abstand zwischen Bi1 und Hexamethylbenzol(1) und weist somit auf eine schwächere Bi-Aren-Wechselwirkung hin. Die beste Ebene des Hexamethylbenzols(2) bildet einen Winkel von 74.7° mit der Ebene der drei Bismutatome. Der an das Bismutatatom Bi2 koordinierte Aromat zeigt damit eine stärkere Abweichung von der idealen η^6 -Koordination. Einen möglichen Grund stellen die dem Hexamethylbenzol(2) benachbarten fünf Trifluoracetatliganden dar, die aufgrund ihres Raumanspruchs zu größeren Bi-C(Ring)-Abständen führen und eine ideale η^6 -Koordination verhindern.

Ein Vergleich der Abstände zwischen den Bi-Atomen Bi1 bzw. Bi2 und den entsprechenden Aromatenmittelpunkten in Verbindung **24** mit dem entsprechenden Abstand von 3.07 Å in dem Komplex $2\text{BiCl}_3 \cdot \text{C}_6\text{Me}_6$ (**15**)^[26] zeigt, daß im Fall des Hexamethylbenzols(1) eine stärkere Bi-Aren-Wechselwirkung als in **15** vorliegt. Dagegen weist dieser Vergleich der Bi-Aren-Abstände für das Hexamethylbenzol(2) auf eine ähnliche Größenordnung der Bi-Aren-Wechselwirkung wie in **15** hin.

Die Abstände des Bismutatoms Bi3 zu den Ringkohlenstoffatomen C140-C145 des Toluols liegen im Bereich von 3.32(3)-3.44(2) Å. Der Abstand zwischen Bi3 und dem Mittelpunkt des Toluols beträgt 3.085 Å, und die beste Ebene des Toluols bildet mit der Ebene der drei Bi-

Atome einen Winkel von 89.7° . Es liegt also nur eine geringe Abweichung von der idealen η^6 -Koordination vor. Dies kann auf den geringeren Raumbedarf des Toluols, verglichen mit dem des Hexamethylbenzols, zurückgeführt werden. Der längere Bi-Aren-Abstand des Toluols im Vergleich mit den entsprechenden Abständen der beiden Hexamethylbenzolliganden weist auf eine schwächere Bi-Aren-Wechselwirkung hin. Dies stimmt mit der Tatsache überein, dass Toluol ein schwächerer Elektronendonator als Hexamethylbenzol darstellt.

Die drei Bismutatome Bi1, Bi2 und Bi3 sind jeweils von sechs Sauerstoffatomen und einem Aromaten (Hexamethylbenzol bzw. Toluol) umgeben, die als Koordinationspolyeder verzerrte pentagonale Bipyramiden ergeben.

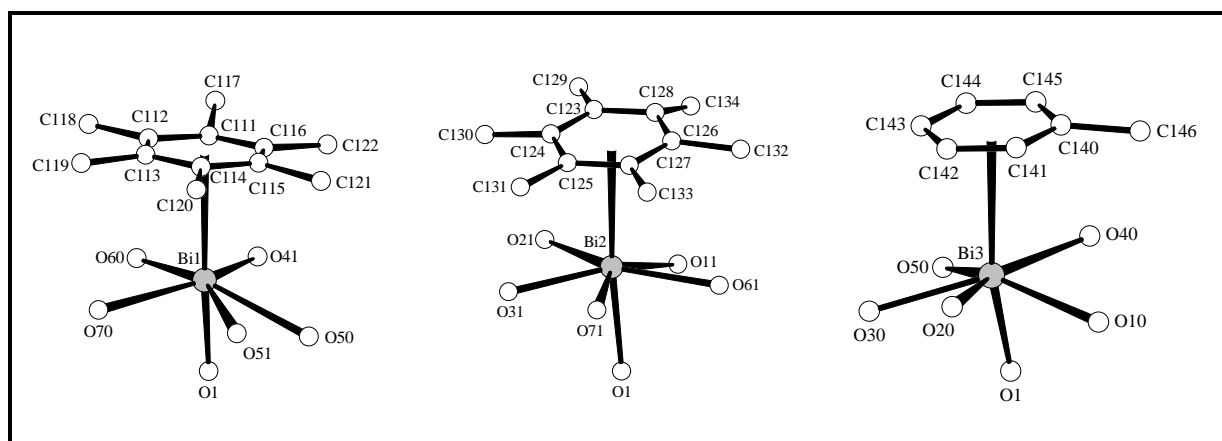


Abb. 17: Koordinationsfiguren der Bismutatome in **24**

Eine dem Komplex **24** ähnliche Verbindung des Gallium ist aus der Literatur bekannt. Es handelt sich um das dreikernige $[\text{Ga}_3(\mu_3\text{-O})(\mu\text{-O}_2\text{CC}_6\text{H}_5)_6(4\text{-Mepy})_3][\text{GaCl}_4]$ (**25**) (Mepy = 4-Methylpyridin)^[42]. Im Gegensatz zur zentralen Bi_3O -Einheit in **24**, in der das μ_3 -Sauerstoffatom nicht in der Ebene der drei Bi-Atome liegt, weist die Ga_3O -Einheit in **25** Planarität auf. Ein weiterer Unterschied liegt in den Carboxylatgruppen, die in **25** eindeutig als zweizählige Liganden fungieren, während dies in **24** nur für sechs der sieben Trifluoracetatgruppen zutrifft.

Im Kristall sind die dreikernigen Arenkomplexe **24** in Richtung der kristallographischen a-Achse gestapelt, wobei die Bismutatome der Bi_3O -Einheiten genau übereinander liegen. In den auf diese Weise entstandenen Kanälen sind zusätzliche Toluolmoleküle eingelagert, die ebenfalls Stapel entlang der kristallographischen a-Achse bilden (Abb.18).

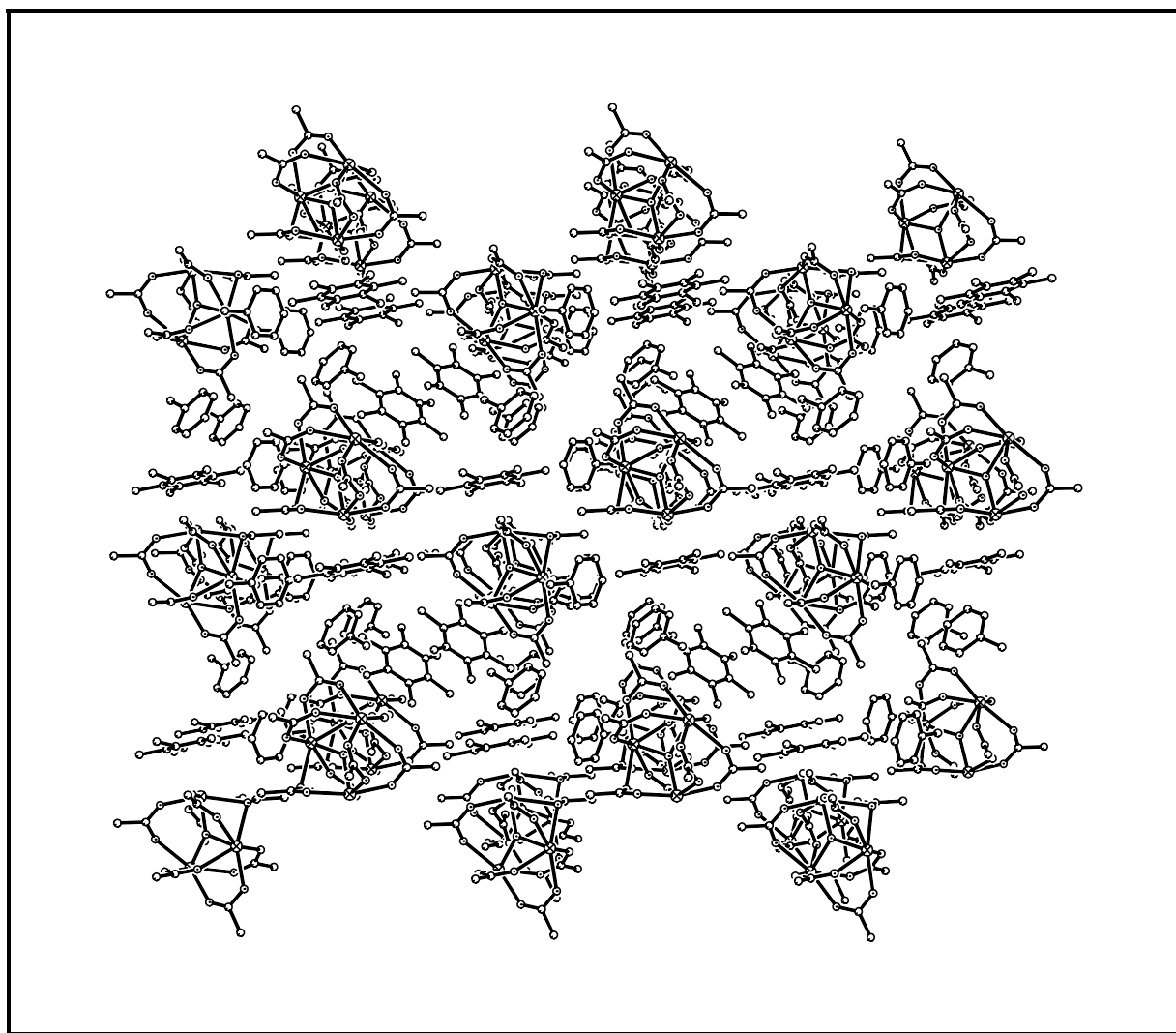


Abbildung 18: Ausschnitt aus dem Kristallgitter von **24**, Blickrichtung entlang $[1\ 0\ 0]$
Die Wasserstoffatome sowie die Fluoratome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

3.3 Die Reaktionssysteme $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3/\text{Hexamethylbenzol}$ bzw. Pentamethylbenzol

Die in den folgenden Abschnitten beschriebenen Umsetzungen wurden mit festen Arenen und ohne Lösemittel durchgeführt, um den Einbau von Lösemittelmolekülen in das Kristallgitter der Produkte von vornherein auszuschließen.

3.3.1 Synthese des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**)

Während das reine Trifluoracetat $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) allein schwerflüchtig ist und erst bei einer Temperatur von 125°C und unter leichtem Stickstoffvakuum ($p \approx 0.2$ bar) in einer abgeschmolzenen Duran-Glasampulle sublimiert werden kann^[41], lässt sich die deutlich höhere Flüchtigkeit in Gegenwart von Hexamethylbenzol ausnutzen, um bei 100°C und leichtem Stickstoffvakuum über die Gasphase einen Hexamethylbenzolkomplex definierter Zusammensetzung herzustellen. Die äußerst feuchtigkeitsempfindliche Verbindung $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) wird innerhalb von zwei Wochen in Form gelber, plättchenförmige Kristalle erhalten.

Ein geeigneter Einkristall lässt sich zur Bestimmung der Festkörperstruktur isolieren und kristallstrukturanalytisch untersuchen. Auch der mit Hilfe der Elementaranalyse ermittelte Wert für den Kohlenstoffgehalt bestätigt das Vorliegen des Arenkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**).

Wird trotz der Schwerlöslichkeit eine sehr dünne Lösung von **25** in C_6D_6 ^{13}C -NMR-spektroskopisch untersucht, so zeigt das Spektrum neben den Signalen der Kohlenstoffatome des Hexamethylbenzols zwei Quartetts bei 164.8 und 121.4 ppm, die den jeweils zwei Kohlenstoffatomen der Trifluoracetatliganden zuzuordnen sind, wobei das Signal bei 121.4 ppm den C-Atomen der CF_3 -Gruppen entspricht.

3.3.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchungen des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**)

3.3.2.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Der Hexamethylbenzolkomplex **25** kristallisiert in der monoklinen Raumgruppe $P2_1/c$. Im Zuge der Strukturlösung wurden die beiden Bismutatompositionen in der asymmetrischen Einheit der Kristallstruktur mit Hilfe der Patterson-Methode ermittelt, die Positionen aller weiteren Nichtwasserstoffatome lieferten anschließende Differenz-Fouriersynthesen. Für drei der sechs Trifluoracetatgruppen wurde im Rahmen der Strukturverfeinerung ein FehlordnungsmodeLL eingeführt, bei dem die drei Fluoratome der CF_3 -Gruppe zwei unterschiedliche Orientierungen unter sich ergänzender Teilbesetzung in gestaffelter Anordnung einnehmen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen im Hexamethylbenzolkomplex sowie die Fluoratome aller CF_3 -Gruppen wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung unter Verwendung des „Reitermodells“ in die Verfeinerung mit einbezogen und hatten außerdem die Freiheit, sich um die jeweils benachbarte C-C-Bindungsachse zu drehen. Ihre U_{iso} -Werte wurden beim 1.5fachen der U_{eq} -Werte der benachbarten Kohlenstoffatome gehalten.

3.3.2.2 Die Festkörperstruktur des Hexamethylbenzolkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**)

Im Festkörper liegt der Aren-Komplex $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) als kettenförmiges Tetramer mit endständigen Hexamethylbenzolliganden vor. Die vier Bismutatome innerhalb einer $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4$ -Kette sind zickzackförmig in einer Ebene angeordnet ($\angle \text{Bi-Bi-Bi} = 129.4^\circ$).

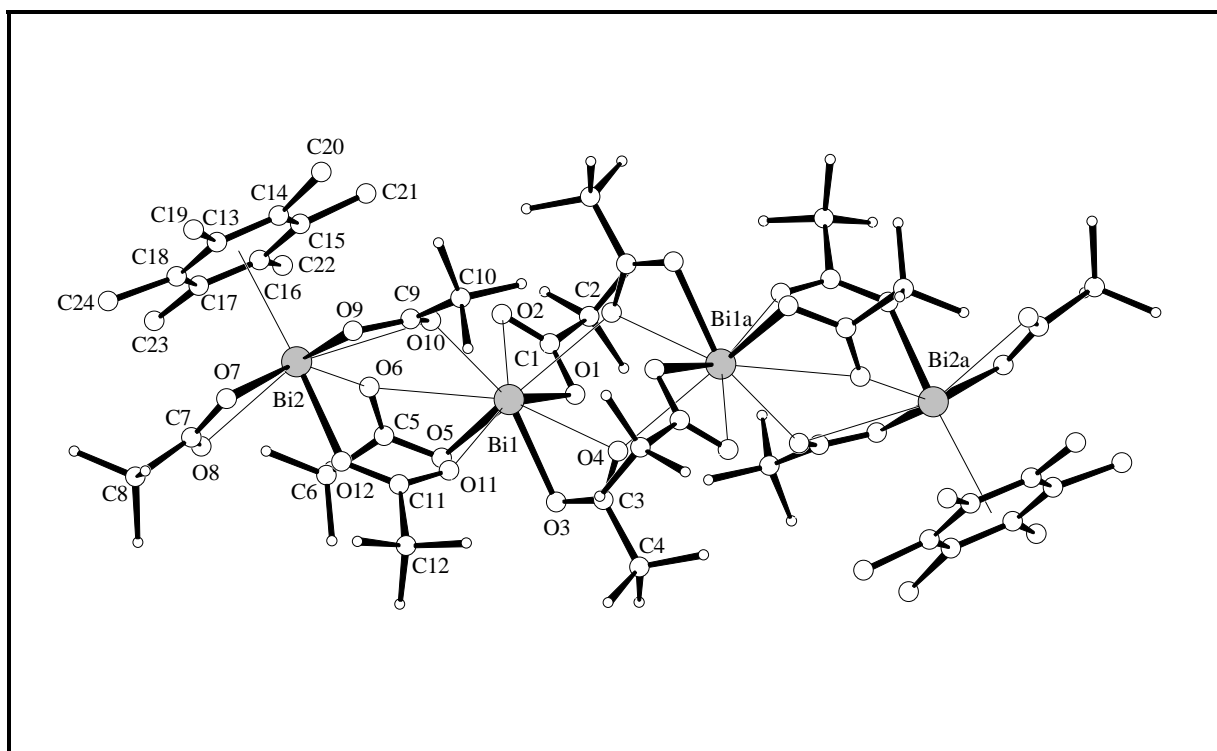


Abbildung 19: Tetramere $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4$ -Einheit im Festkörper von **25**
(Symmetrie-Code: $a = 1-x, -y, -z$)
Die zweiten Teillagen der fehlgeordneter CF₃-Gruppen
wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Die Trifluoracetatgruppen sind über ihre Sauerstoffatome an die Bismutatome gebunden. Wird hinsichtlich des Koordinationsmodus differenziert^[40], lassen sich die zwölf Trifluoracetatliganden in drei Gruppen einteilen:

- 1.) zwei zweizählige, verbrückende Trifluoracetatgruppen zwischen Bi1 und Bi2 bzw. Bi1a und Bi2a,

- 2.) sechs dreizählige, verbrückende, jeweils zwei zwischen Bi1 und Bi2, Bi1 und Bi1a bzw. Bi1a und Bi2a
- 3.) vier zweizählige, nichtverbrückende, jeweils eine an jedem der vier Bi-Atome.

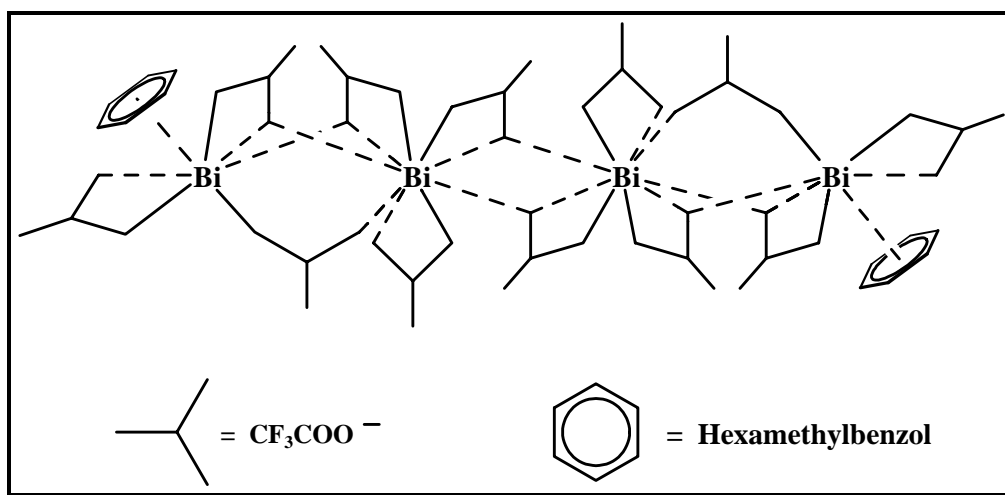


Abbildung 20: Schematische Darstellung der Kettenstruktur im Festkörper von **25**

Die Bi-O-Abstände liegen im Bereich von 2.241(6)-2.988(8) Å. Für Bi2 und Bi2a werden jeweils drei kurze Bi-O-Abstände zwischen 2.253(6) und 2.257(7) Å sowie drei zusätzliche im Bereich zwischen 2.572(7) und 2.799(7) Å gefunden, für Bi1 und Bi1a neben drei kurzen (2.241(6)-2.255(6) Å) sechs zusätzliche zwischen 2.492(7) und 2.988 Å, eine ähnliche Bindungssituation wie in der Festkörperstruktur des Säure-Addukts $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HOCCF}_3$ (**8**)^[8].

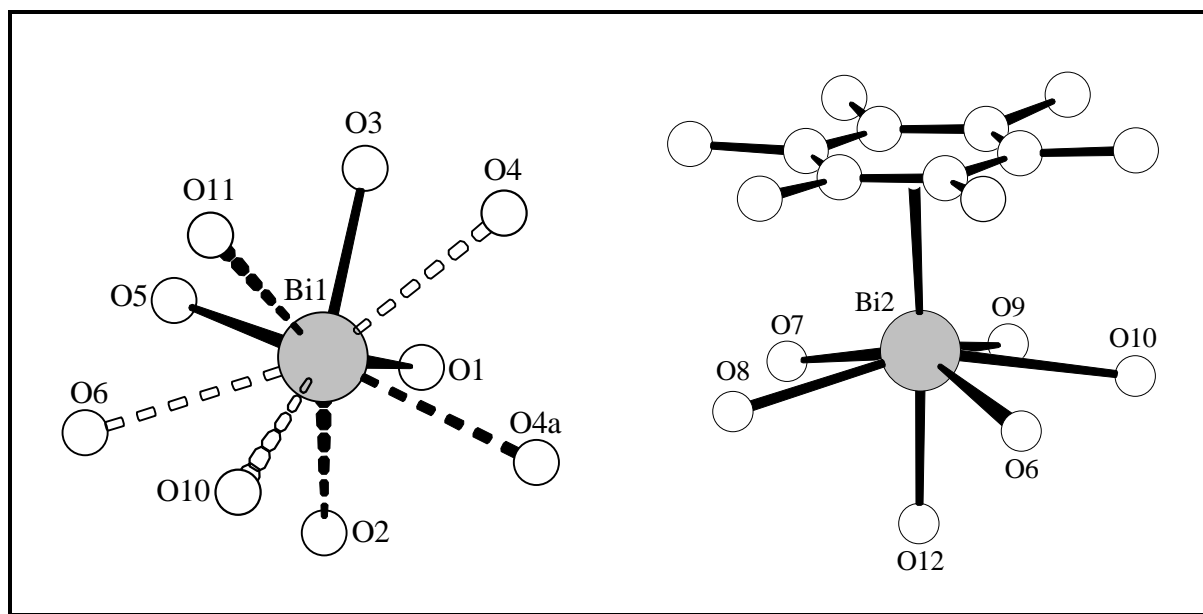


Abbildung 21: Koordinationsfiguren der Bismutatome in **25**
(Symmetrie-Code: $a = 1-x, -y, -z$)

Die Metall-Aren- π -Bindung wird durch Bi-C_{Ring}-Abstände von 2.894(8)-3.135(8) Å charakterisiert. Der Abstand zwischen Bi2 bzw. Bi2a und dem Zentrum des entsprechenden Arens beträgt 2.670(4) Å. In Anbetracht der nur geringen Ringverschiebung von 0.11 Å kann hier von einer annähernd idealen η^6 -Koordination des Hexamethylbenzols gesprochen werden.

Werden die Zentren der beiden Aromaten als Koordinationsstelle angesehen, so ergibt sich für Bi2 und Bi2a eine siebenfache Koordination, wenn auch der längste der Bi-O-Kontakte (2.799(7) Å) mit einbezogen wird, und damit als Koordinationsfigur eine nur leicht verzerrte pentagonale Bipyramide. Im Gegensatz dazu sind die beiden inneren Bismutatome Bi1 und Bi1a der tetrameren Einheit neunfach koordiniert, alle Bi-O-Abstände von 2.241(6) bis 2.988(8) Å in die Betrachtung einbezogen. Unter Berücksichtigung der stark unterschiedlichen Bi-O-Bindungslängen lässt sich diese Koordination auch als 3+6-Koordination beschreiben.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	O1	2.241(6)
Bi1	O2	2.621(7)
Bi1	O3	2.255(6)
Bi1	O4	2.799(7)
Bi1	O4a	2.725(6)
Bi1	O5	2.243(6)
Bi1	O6	2.826(6)
Bi1	O10	2.988(8)
Bi1	O11	2.492(7)
Bi2	O6	2.699(7)
Bi2	O7	2.253(6)
Bi2	O8	2.572(7)
Bi2	O9	2.257(7)
Bi2	O10	2.799(7)

Tabelle 10: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung **25**
(Symmetrie-Codes: a = 1-x, -y, -z)

Im Kristallgitter sind die $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4$ -Einheiten entlang der kristallografischen a-Achse gestapelt, wobei die Ebenen, definiert durch die vier Bismutatome einer tetrameren Einheit parallel zueinander angeordnet sind.

Unter Vernachlässigung der unterschiedlichen Bindungssituationen am Bismut aufgrund der Hexamethylbenzolkoordination kann man formal die tetrameren $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4$ -Einheiten in **25** vereinfacht als „Teilstücke“ der in der Festkörperstruktur von $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**)^[42] vorliegenden $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_\infty$ -Ketten betrachten.

3.3.3 Synthese von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (27)^[43]

Bei der Thermolyse von Bismut(III)-trifluoracetat (**4**) in Gegenwart von Hexamethylbenzol wird zunächst $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) in Form hellgelber Plättchen an der Gefäßwand erhalten. Dieses verschwindet jedoch im Verlauf mehrerer Wochen während dunkelrote nadelige Kristalle von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (**27**) wachsen. Die an der Luft längere Zeit ohne Zersetzung handhabbare Verbindung wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch, IR-spektroskopisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert. Sie ist weder in Aromaten noch in Donor-Lösemitteln nennenswert löslich. Im Massenspektrum stammt bei Elektronenstoßionisation der Peak mit der höchsten beobachteten Massen vom Molekülion des $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$. Als Fragmente sind alle Glieder der Reihe $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_n]^+$ mit $n = 3 - 0$ und trotz der Verklammerung der Bi-Atome im Komplex auch der Reihe $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_n]^+$ mit $n = 2 - 0$ durch entsprechende Linien belegt.

Am Boden der Duran-Glasampulle bleibt ein schwarzer, unlöslicher Feststoff zurück, dessen genaue Zusammensetzung bislang nicht aufgeklärt werden konnte. Auch die Aufnahme eines Massenspektrums und eines Pulverdiffraktogrammes konnte keinen Aufschluss über die Zusammensetzung bzw. einzelne Bestandteile des schwarzen Reaktionsrückstandes geben.

3.3.4 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (**27**)^[44]

3.3.4.1 Strukturlösung und- verfeinerung

Im Zuge der Strukturlösung von **27** wurde die monokline Raumgruppe $C2/m$ bestimmt und mit Hilfe der Patterson-Methode eine Bismutatomposition in der asymmetrischen Einheit ermittelt. Anschließend Differenz-Fouriersynthesen lieferten alle übrigen Nichtwasserstoffatompositionen. Die Wasserstoffatome der Methylgruppen im Hexamethylbenzolmolekül wurden in korrigierter, idealisierter Anordnung unter Verwendung des „Reitermodells“ in die Verfeinerung mit einbezogen.

3.3.4.2 Die Festkörperstruktur von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (**27**)

Der Habitus der nadeligen Kristalle weist schon auf eine bevorzugte Wachstumsrichtung bei der Kristallisation und somit auf das Vorliegen einer Kettenstruktur im Festkörper hin. Tatsächlich sind in der Festkörperstruktur von **27** entlang [0 1 0] $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ - und C_6Me_6 -Moleküle aufgereiht (Abb. 22), wobei dem reduzierten Carboxylat und dem Hexamethylbenzol als beidseitig η^6 -verbrückendem Baustein jeweils kristallografische 2/m-Symmetrie aufgeprägt ist. Die vier

Trifluoracetatliganden fungieren als zweizählig verbrückende Liganden über die Bi_2^{4+} -„Hantel“. Ähnliche Element-

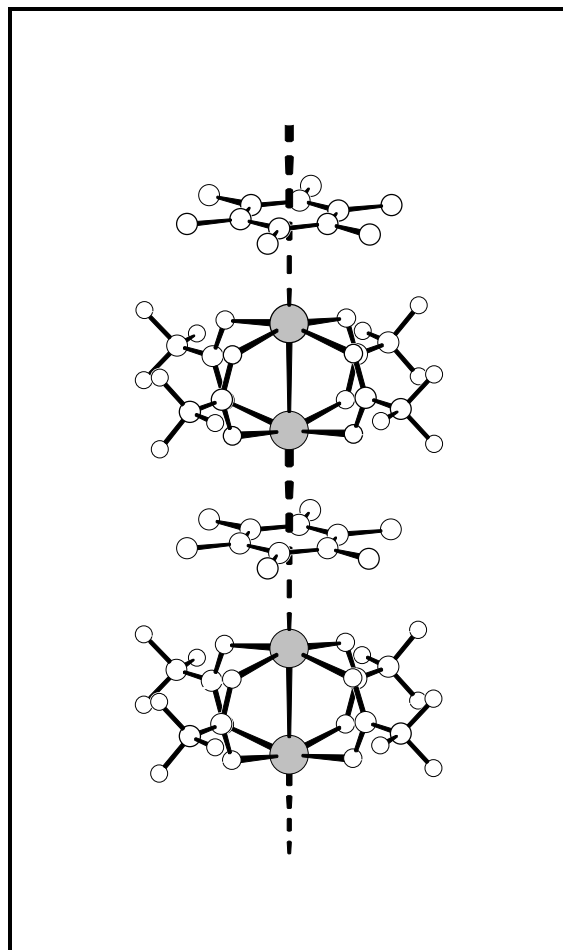


Abbildung 22: Ausschnitt aus dem eindimensionalen unendlichen Verbund von Bismut(II)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzol-Molekülen in Kristallen von rotem **27**

Element-Bindungen überbrückende Carboxylatliganden bei Verbindungen mit Hauptgruppenelementen wurden bisher nur vereinzelt nachgewiesen: $\text{B}_3\text{H}_6(\text{O}_2\text{CR})$ (**28**)^[44], $\text{Ga}_2(\text{CH}(\text{SiMe}_3)_2)_2$ (**29**)^[45] und $\text{Ph}_4\text{Sn}_2(\text{O}_2\text{CR})$ (**30**)^[46]. Die $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ -Einheit weist die sogenannte „Schaufelradstruktur“ auf, ein Motiv, das von einer Vielzahl von Übergangsmetallcarboxylaten bekannt ist, die bei der Entwicklung von Bindungsmodellen für Systeme mit isolierten Metall-Metall-Bindungen eine herausragende Rolle spielt

haben^[47,48-59]. Das Aren-Addukt **27** enthält mit dem $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ -Molekül als Bestandteil eines Stapelverbandes mit Hexamethylbenzol das erste reduzierte Hauptgruppenelementcarboxylat.

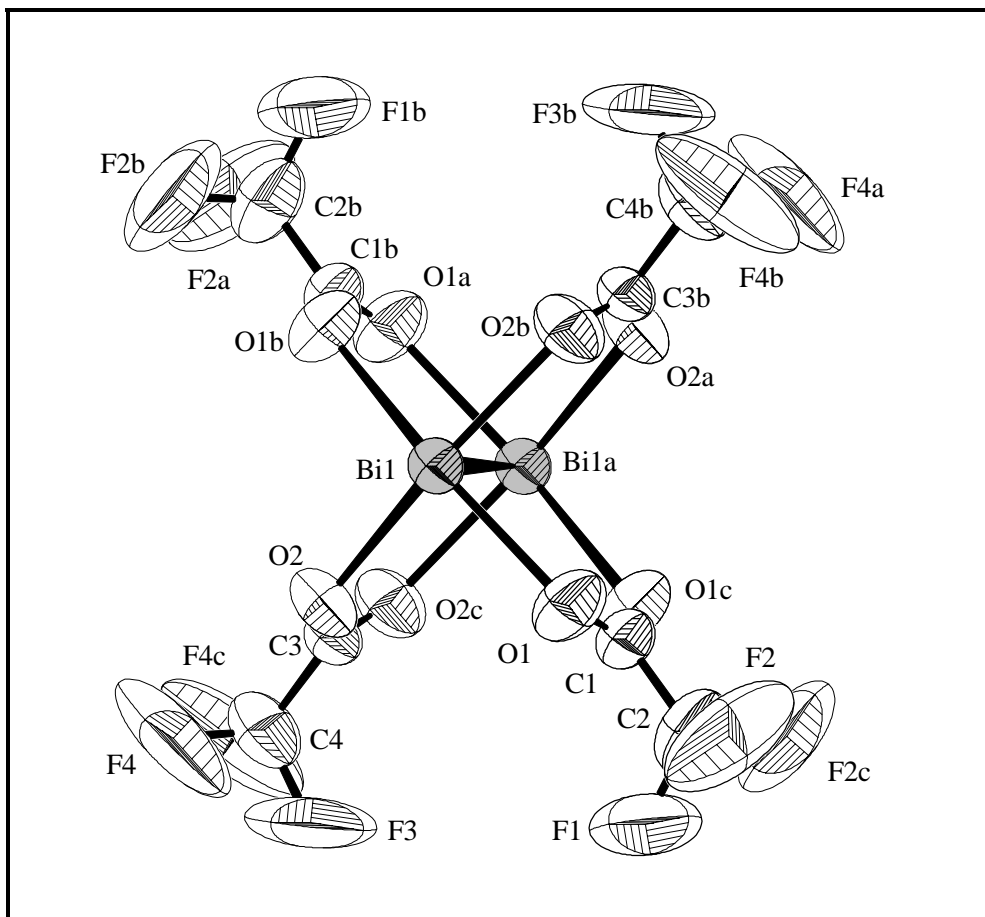


Abbildung. **23**: Struktur des C_{2h} -symmetrischen $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ -Moleküls
(Symmetrie-Codes: a = -x, 1-y, -z; b = -x, y, -z; c = x, 1-y, z)

Die Koordinationsfigur der Dimetalleinheiten im Bismut(II)-trifluoracetat-Molekül lässt nur eine geringe Abweichung (Tab. **11** und **12**) von der idealen tetragonal-prismatischen Anordnung erkennen, die auf den Packungsdruck im Kristall zurückzuführen ist.

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	Bi1a	2.947(1)
Bi1	O1	2.417(7)
Bi1	O2	2.387(6)
Bi1	COR	3.053(2)

Tabelle 11: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung **27**
(Symmetrie-Code: a = -x, 1- y, -z; COR = centre of ring)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O1	Bi1	O1b	162.4(4)
O2	Bi1	O2b	163.2(4)
O1	Bi1	O2	85.9(3))
O1	Bi1	O2b	91.6(3)
O1	Bi1	Bi1a	81.2(2)
O2	Bi1	Bi1a	81.6(2)

Tabelle 12: Ausgewählte Winkel [°] der Verbindung **27**
(Symmetrie-Codes: a = -x, 1- y, -z; b = -x, y, -z)

Der Abstand des Metallatoms von der Ebene des Aromaten ist mit 3.053(2) Å geringfügig kleiner als in $[\text{Me}_6\text{C}_6(\text{BiCl}_3)_2]$ (**15**)^[26] (3.07 Å) und deutlich größer als im kationischen Komplex $[\text{Me}_6\text{C}_6\text{BiCl}_2][\text{AlCl}_4]$ (**10**)^[21] (2.62 Å). Der Bi-Bi-Abstand ist in **27** mit 2.947(1) Å deutlich kleiner als in $(\text{Me}_3\text{Si})_4\text{Bi}_2$ ^[60] (3.035(3) Å, im 2,2',5,5'-Tetramethyldibismol^[61] (2.9905(5) Å) und in den drei strukturell charakterisierten Modifikationen des Ph_4Bi_2 ^[62] (2.984(2) - 2.990(2) Å). Er ist auch deutlich kleiner als im Clusterkation Bi_2^{4+} in den Bismut(II)-chalkogenometallaten(III) $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{X}_4$ (M = Al, Ga; X = S, Se)^[63] (mittlerer Bi-Bi-Abstand: 3.142 Å) und nur knapp 5% größer als in den bislang vorgestellten Verbindungen

mit einer Bi-Bi-Doppelbindung: Tbt_2Bi_2 (Tbt = 2,4,6-Tri(bis(trimethylsilyl)methyl)-phenyl) $(2.8206(8) \text{ \AA})^{[64]}$, $(2,6\text{-Mes}_2\text{H}_3\text{Bi})_2$ $(2.8327(14) \text{ \AA})^{[65]}$ und $(\text{K-crypt})_2\text{Bi}_2$ (crypt = 4,7,13,16,21,24-hexaoxa-1,10-diazabicyclo[8.8.8]hexacosane) $(2.8377 \text{ \AA})^{[66]}$.

Die Bi-O-Abstände liegen mit $2.387(6)$ bzw. $2.417(7) \text{ \AA}$ im Bereich der kürzeren Bi-O-Abstände in $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot \text{HO}_2\text{CCF}_3$ (**8**)^[8] und $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**), bei denen das Abstandsspektrum von $2.26(3)$ bis $2.91(3) \text{ \AA}$ bzw. $2.20(1)$ bis $3.06(2) \text{ \AA}$ reicht. Sieht man das Ringzentrum des Aromaten als Koordinationsstelle an, so ergibt sich für das einzelne Bismutatome eine im Prinzip oktaedrische Koordination, deren Verzerrung eine direkte Folge der unzureichenden Spannweite der Liganden ist. Eine im Sinne eines stereochemisch aktiven einsamen Elektronenpaares deutbare Lücke weist die Koordinationssphäre des Bismutatoms nicht auf (Abb. **22**, **23**, Tab. **11**, **12**), eine bei Bismutkomplexen mit koordinierten O-Atomen ausgesprochen seltene Situation^[67].

3.3.5 Betrachtung von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] **27** als „Molekulares Kabel“

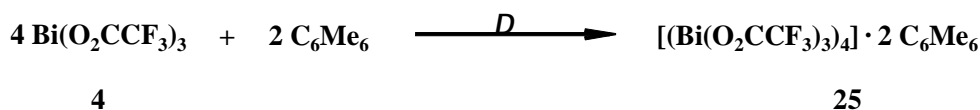
Der eindimensional unendliche Verbund von Bismut(II)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzolmolekülen im Festkörper von **27** legt dessen Bezeichnung als „molekulares Kabel“ oder „molekularer Draht“ nahe. Diese Begriffe stammen aus dem maßgeblich von J.-M. Lehn geprägten Gebiet der Supramolekularen Chemie, die sich als „Chemie jenseits des Moleküls“ und „Chemie der intermolekularen Bindung“ definiert und sich mit Strukturen und Funktionen von Systemen beschäftigt, die durch Assoziation von zwei oder mehr chemischen Spezies gebildet werden^[68-70]. Dabei versteht man unter „molekularen Drähten“ Grundbausteine einer (noch visionären) molekularen Elektronik, die den Elektronenfluss zwischen verschiedenen Teilen eines Systems ermöglichen könnten. Dies setzt beispielsweise

Charge-Transfer-Zustände voraus, wie sie in **27** aufgrund der π -Wechselwirkungen zwischen den Bismutzentren und den Aromaten in der supramolekularen Struktur in Form der $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}]$ -Ketten vorliegen. Gleichsam stellt die Bismut-Aren- π -Wechselwirkung eine der von Lehn als Voraussetzung für die Selbstorganisation von supramolekularen Systemen erwähnten Donor-Acceptor-Wechselwirkung dar. Die dunkelrote Farbe der Kristalle von **27** kann als Indiz für einen, wenn auch geringen, Ladungstransfer zwischen den Bausteinen der $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}]_\infty$ -Ketten angesehen werden. Betrachtet man diese Ketten als molekulares Kabel, so stellen die CF_3 -Gruppen eine isolierende Peripherie zwischen den einzelnen „Drähten“ dar.

Die Synthese und strukturelle Charakterisierung des Aren-Addukts **27** könnte den Zugang zu einer neuen Klasse von Hauptgruppenelementverbindungen mit Eigenschaften eröffnen, die denen von bisher bekannten „Molekularen Kabeln“ (z.B. sog. Caroviologene^[68], „Poly(triacetylen)-Stäbe“^[71] oder Ru(II)-Polypyridin-Komplexe^[72]) auf dem Gebiet der Supramolekularen Chemie sehr ähnlich sind.

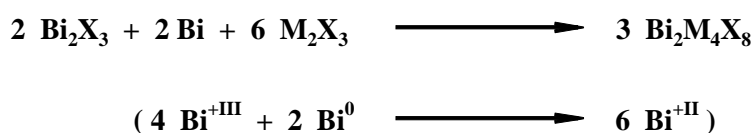
3.3.6 Mechanistische Betrachtung der Thermolyse des Bismut(III)-trifluoracetats (4) in Gegenwart von Hexamethylbenzol

Bei der Thermolyse von Bismut(III)-trifluoracetat (**4**) in Gegenwart von Hexamethylbenzol erfolgt zunächst die Komplexierung des Aromaten an das Metallzentrum unter Bildung der tetrameren Verbindung $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**). Ein Zeichen für die Bildung dieses Charge-Transfer-Komplexes stellt bereits die schnell einsetzende intensive Gelbfärbung des Reaktionsgemisches dar.

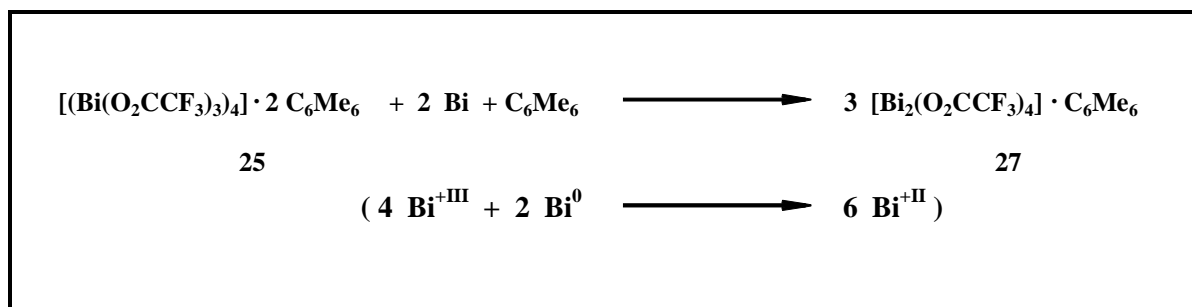


Die bereits erwähnte Tatsache, dass die gelben Kristalle von **25** innerhalb von mehreren Wochen in gleichen Maße verschwinden wie die dunkelroten Nadeln von $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**27**) wachsen, weist direkt darauf hin, dass sich **27** aus **25** bildet. Dass sich in Begleitung von **27** ein schwarzer Rückstandes am Gefäßboden bildet, deutet auf die thermische Zersetzung des Bismut(III)-trifluoracetats (**4**) unter Bildung von elementarem Bismut hin. Im Verlauf der Reaktion von **25** zu **27** wird das Bismut mit der Oxidationszahl +III zu Bismut mit der Oxidationszahl +II reduziert, wobei als Reduktionsmittel das elementare Bismut in Frage kommen könnte.

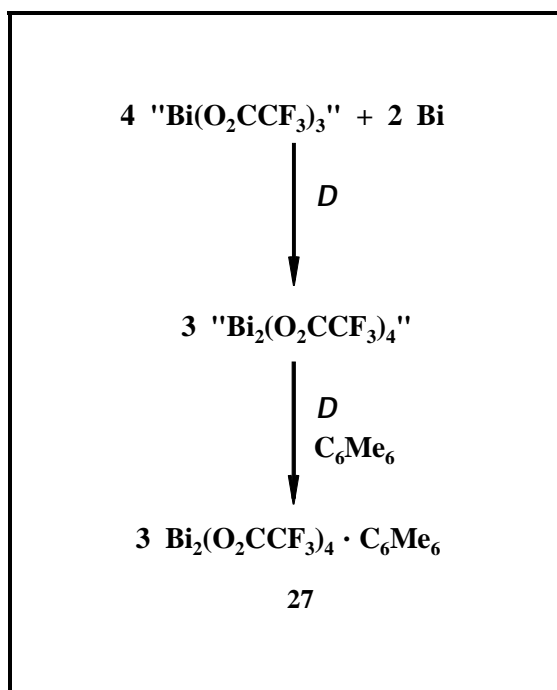
Von den Bismuttrihalogeniden BiCl_3 , BiBr_3 und BiI_3 ist bekannt^[73], dass sie sich mittels Bismut zu Bismutsubhalogeniden „ BiX “ reduzieren lassen, das sich in der Gasphase über der Reaktionsmischung befindet. Ebenso erhält man ein niederes Chlorid der Zusammensetzung $\text{BiCl}_{1,67}$ beim Erhitzen einer Bi/BiCl_3 -Mischung^[74]. Eine vergleichbare Reaktion wurde 1998 von Kalpen *et al.* für die Darstellung der Bi(II)-Chalkogenometallate $\text{Bi}_2\text{M}_4\text{X}_8$ ($\text{M} = \text{Al}, \text{Ga}$; $\text{X} = \text{S}, \text{Se}$), die Bi_2^{4+} -Hanteln enthalten, formuliert^[63]:



Vor diesem Hintergrund läßt sich die Reaktionsgleichung zur Bildung von **27** aus **25** wie folgt formulieren:



Diese Formulierung setzt voraus, dass die Komplexierung des Hexamethylbenzolmoleküls in **25** im Verlauf der Reaktion zu **27** erhalten bleibt, was sich nicht abschließend klären lässt. Denkbar ist auch die Reduktion von „unkomplexiertem“ Bismut(III)-trifluoracetat **4** und die anschließende Aren-Komplexierung des entstandenen „Bismut(II)-trifluoracetats“ nach folgender Reaktionsgleichung:



3.3.7 Umsetzung des Bismut(III)-trifluoracetats $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) mit Pentamethylbenzol

Bei der Thermolyse von Bismut(III)-trifluoracetat in Gegenwart von Pentamethylbenzol wird zunächst die Bildung einer geringen Menge gelber, feinkristalliner Substanz an der Gefäßwand beobachtet. Wegen der „Durchmischung“ mit gleichzeitig aus der Reaktionsmischung sublimiertem Pentamethylbenzol war eine elementaranalytische Charakterisierung nicht möglich. Es kann jedoch aufgrund des übereinstimmenden Reaktionsverlaufs mit der analogen Reaktion von $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) und Hexamethylbenzol (s. Kapitel 3.3.1) davon ausgegangen werden, dass es sich bei der gelben Substanz um $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5 \text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (**28**) handelt. Dieses verschwindet jedoch im Verlauf mehrerer Wochen während dunkelrote nadelige Kristalle von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -pentamethylbenzol] (**29**) wachsen. Die an der Luft nur einige Minuten ohne Zersetzung handhabbare Verbindung wurde elementaranalytisch, massenspektrometrisch und kristallstrukturanalytisch charakterisiert.

Die Qualität der aus dem Röntgenbeugungsexperiment erhalten Daten ließ eine Strukturlösung unter Zugrundelegung des isotypen Strukturmodells von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (**27**) zu, eine befriedigende Verfeinerung des Strukturmodells war nicht möglich. Trotzdem ist die eindeutige Tendenz zu erkennen, dass die Bi-Bi-Bindung geringfügig kürzer ist als in **27**, eine Folge des etwas größeren Bi-Aren-Abstandes aufgrund einer erwartungsgemäß schwächeren Wechselwirkung des Pentamethylbenzolmoleküls mit dem Bismutzentrum im Vergleich zum Hexamethylbenzol in **27**. Des weiteren sind in **29** die Methylgruppen des Aromaten derart fehlgeordnet, dass sich im Mittel das Bild eines Hexamethylbenzolmoleküls ergibt, bei dem jede Position einer Methylgruppe zu 5/6 besetzt ist.

29 ist weder in Aromaten noch in Donor-Lösemitteln nennenswert löslich. Im Massenspektrum stammt bei Elektronenstoßionisation der Peak mit der höchsten beobachteten Massen vom Molekölion des $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4]$. Als Fragmente sind alle Glieder der Reihe $[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_n]^+$ mit $n = 3 - 0$ und trotz der Verklammerung der Bi-Atome im Komplex auch der Reihe $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_n]^+$ mit $n = 2 - 0$ durch entsprechende Linien belegt.

3.4 Die Koordinationschemie der Trifluoracetatliganden in den Bismut(II)- und Bismut(III)-trifluoracetatkomplexen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Bi(II)- und Bi(III)-trifluoracetatverbindungen **22**, **24**, **25**, **27** und **29** besitzen unterschiedlich koordinierte Trifluoracetatliganden. Eine genaue Beschreibung und Klassifizierung der verschiedenen Koordinationsarten von Acetatgruppen stammt von Ouchi *et al.*^[40] Abb. 25 zeigt schematisch die in den **22**, **24**, **25**, **27** und **29** vorliegenden Koordinationsmodi.

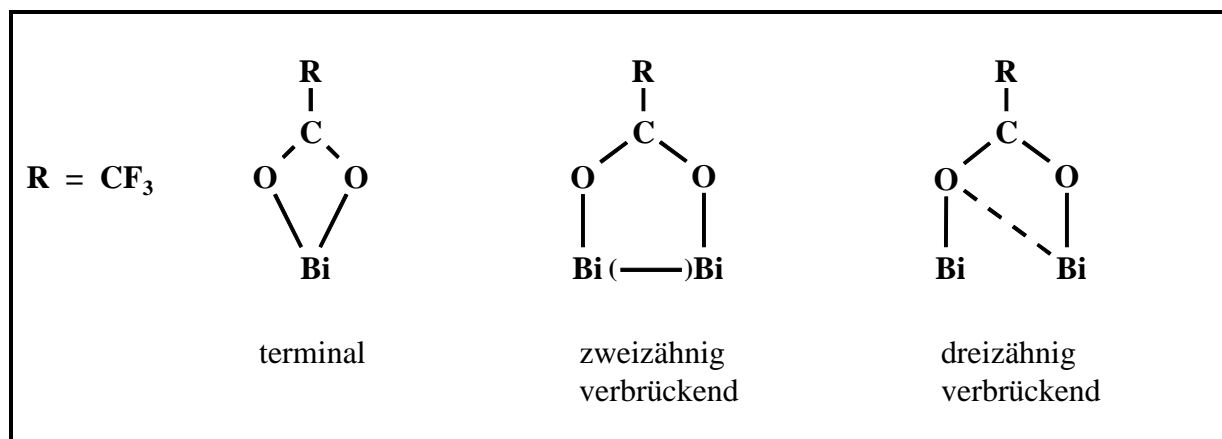


Abbildung 24: Schematische Darstellung der Koordinationsarten der Trifluoracetatliganden in den Verbindungen **22**, **24**, **25**, **27** und **29**

Im reduzierten Bi₂(O₂CCF₃)₄·C₁₂H₁₈ (**27**) findet man die vier Trifluoracetatgruppen als zweizählig verbrückende Liganden über die Bi-Bi-Bindung, und es ergibt sich einschließlich des komplexierten Aromaten eine annähernd ideale oktaedrische Koordination für jedes Bismutatatom, ebenso im entsprechenden Pentamethylbenzol-Addukt **29**.

Bei den Bismut(III)-Verbindungen **22**, **24** und **25** fällt auf, dass die verschiedenen Koordinationsarten der entsprechenden Trifluoracetatliganden entweder eine siebenfache (≡ pentagonale Bipyramide) oder eine neunfache Koordination ohne signifikante Koordinationslücke der Bismutzentren bewirken.

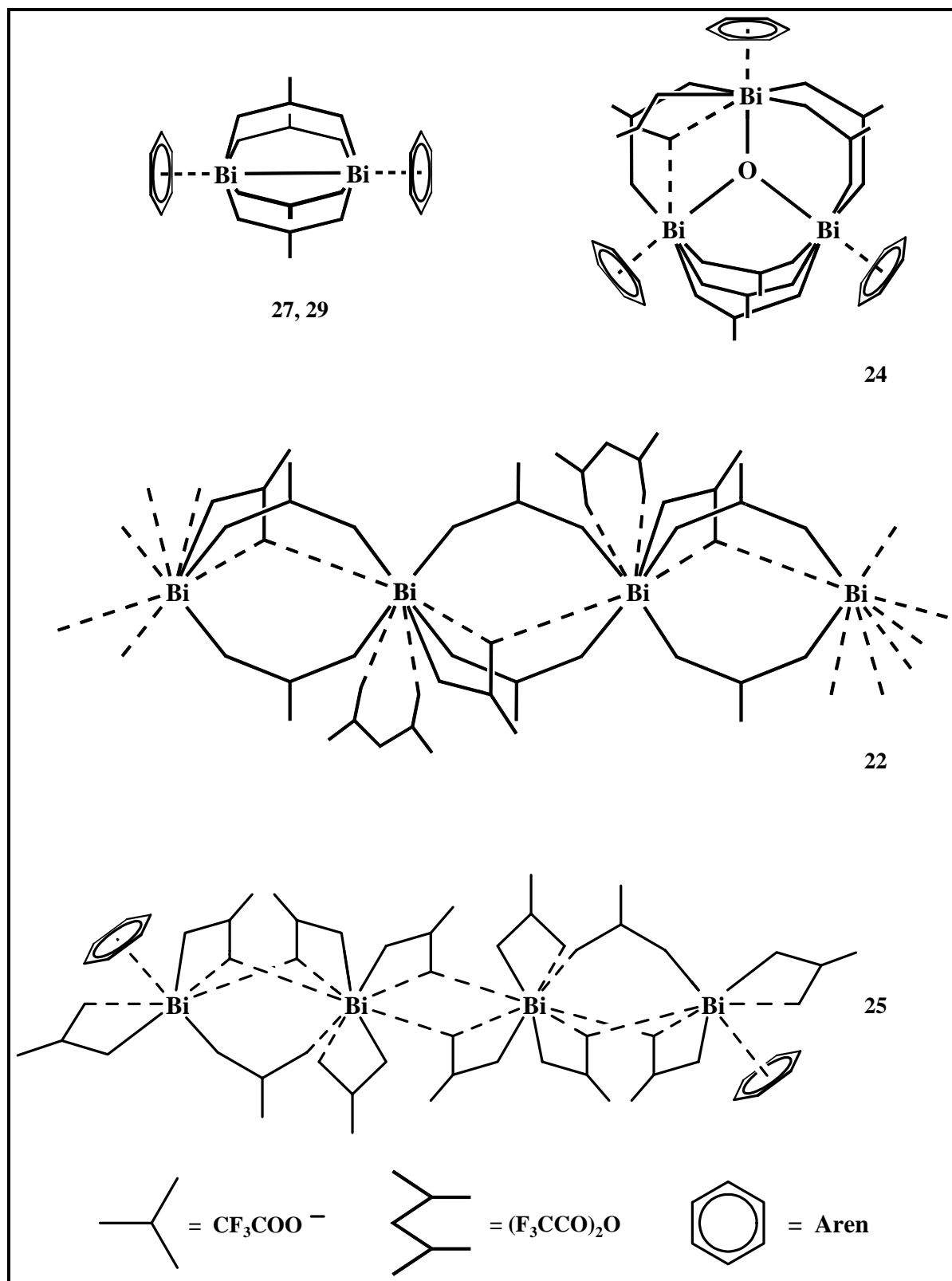


Abbildung 25: Schematische Darstellung der Verbindungen 22, 24, 25, 27 und 29

Den Verbindungen **24** und **25** ist gemeinsam, dass die arenkoordinierten Bismutzentren eine pentagonal-bipyramidale Umgebung besitzen. Dies wird in **25** durch eine terminale, eine

dreizählig und eine zweizählig verbrückende Trifluoracetatgruppe erreicht. Die Tatsache, dass im Fall des dreikernigen Aren-Komplexes **24** lediglich eine der sieben Trifluoracetatliganden von der zweizähligen Verbrückung abweicht und erst dadurch jedes der drei Bismutatome eine pentagonal-bipyramidale Koordinationsfigur erreicht, lässt die Schlussfolgerung zu, dass das Streben der Bismutzentren nach einer pentagonal-bipyramidalen Umgebung die Koordinationsmuster der Trifluoracetatliganden bestimmt.

Neben dieser siebenfachen stellt die neunfache Koordination für das Bismut(III)-kation eine bevorzugte Umgebung dar, wie man sie bei den zentralen Bismutatomen der $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4^-$ Einheit in **25** vorfindet.

Das Anhydrid-Addukt **22** stellt eine bezüglich seiner Koordinationsfigur des Bismut(III)-zentrums besonders interessante Verbindung dar. Das Bismutatom besitzt bei Vernachlässigung der schwachen Bi-O-Kontakte zum Trifluoressigsäureanhydridmolekül eine stark verzerrte pentagonal-bipyramidale Umgebung. Diese wird, vergleichbar mit der Bindungssituation in **24**, durch eine als dreizählig verbrückender Ligand fungierende Trifluoracetatgruppe pro Bismutatom erreicht. Die resultierende siebenfache Koordination weist jedoch eine aufgrund der begrenzten Flexibilität der Trifluoracetatgruppen ausreichend große Lücke auf, die durch ein Anhydrid unter Ausbildung von zwei schwachen Bi-O-Bindungen geschlossen wird. Es ergibt sich eine neunfache Koordination der Bismutzentren, die der im Säure-Addukt **8**^[8] vergleichbar ist und von der idealen dreifach überkappt trigonal-prismatischen Koordinationsfigur im Nonaqua-Kation $\text{Bi}(\text{H}_2\text{O})_9^{3+}$ abweicht^[67].

Die mehr oder weniger stark ausgeprägten Verzerrungen der zuvor beschriebenen Koordinationspolyeder der Bismutatome in **22**, **24** und **25** werfen die Frage nach einem lone-pair-Effekt als Ursache dieser Abweichungen von idealen Koordinationsfiguren auf. Es sind jedoch keine signifikanten Lücken in den Koordinationsspären der jeweiligen Bismutzentren zu erkennen, so dass eher sterische Effekte, d.h. Packungseffekte im Kristall und die in ihrer

Geometrie recht starren Trifluoracetatgruppen als Gründe für die beobachteten Verzerrungen anzunehmen sind.

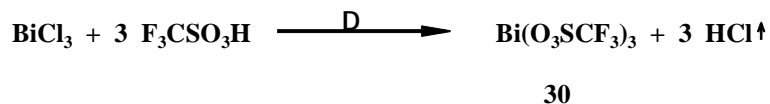
3.5 Umsetzungen von Bismuttrichlorid mit Trifluormethansulfonsäure

Vor dem Hintergrund der Entwicklung der π -Aren-Komplexchemie von Bismuttrichlorid (**7**) und Bismut(III)-trifluoracetaten bietet sich die formale Substitution des Chlorid- bzw. der Trifluoracetatliganden durch einen der stärksten elektronenziehenden Liganden, die Trifluormethansulfonatgruppe, an. Für $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ (**30**) ist ebenfalls ein beträchtliches Arenkomplexierungspotential zu erwarten.

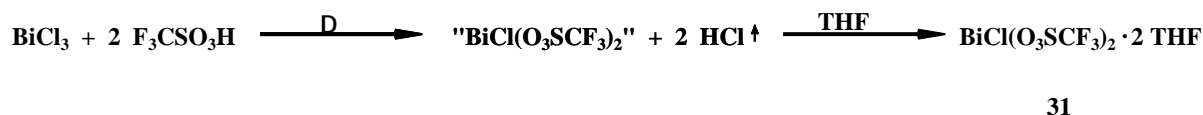
Verma *et al.* berichteten in den 80er und 90er Jahren über Umsetzungen von Derivaten der Trifluormethansulfonsäure mit Verbindungen der 15. Gruppe^[75-77]. Singh und Verma veröffentlichten 1983 die Herstellung einer Substanz mit einer der Formel $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ entsprechenden Zusammensetzung durch die Umsetzung von Trifluormethansulfonsäure mit Bismuttrifluoracetat^[75]. Bei den zur Charakterisierung angegebenen Daten bleiben jedoch Zweifel an der Identität des Reaktionsproduktes bestehen. Singh seinerseits bezweifelt die Möglichkeit, $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ (**30**) aus Bismuttrichlorid und Trifluormethansulfonsäure herstellen zu können.

3.5.1 Synthese von Bismut(III)-trifluormethansulfonat **30** und *catena*-Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- κ^2O, κ^2O')-bis(tetrahydrofuran- κ^2O)bismutchlorid] (**31**)

Bei der Umsetzung von Bismuttrichlorid (**7**) mit Trifluormethansulfonsäure wurde davon ausgegangen, dass eine Substitutionsreaktion der Chlorid- durch Trifluormethansulfonatliganden entsprechend folgender Gleichung stattfindet:



Vergleichbar einfache Substitutionsreaktionen mit wasserfreien Säuren sind allgemein gebräuchliche Synthesemethoden zur Herstellung von Trifluormethansulfonaten^[78]. So lieferte auch eine Reaktionsführung unter Erhitzen des Reaktionsgemischs und 35stündigem Rühren unter Rückfluss das dreifache Substitutionsprodukt **30** in Form eines weißen, nicht mehr löslichen Pulvers, dessen verbrennungsanalytisch ermittelter Kohlenstoffgehalt einer Zusammensetzung $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ (**30**) entspricht. Wird die Reaktion mit einem nur geringen Überschuss an Trifluormethansulfonsäure durchgeführt, entsteht nach einigen Stunden ein graubrauner Feststoff, der als Indiz für eine beginnende Zersetzung der Bestandteile des Reaktionsgemischs angesehen werden kann. Durch Aufarbeitung mit Tetrahydrofuran lässt sich jedoch aus diesem Reaktionsgemisch das Produkt der zweifachen Substitutionsreaktion „ $\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ “ in Form des Komplexes $\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**31**) als farblose plättchenförmige Kristalle isolieren und kristallstrukturanalytisch charakterisieren.



THF = Tetrahydrofuran

3.5.2 Kristallstrukturanalytische Untersuchung von *catena*-Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- κ^2O, κ^2O')-bis(tetrahydrofuran- κ^2O)bismutchlorid (**31**)

3.5.4.1 Strukturlösung und -verfeinerung

Im Rahmen der Lösung der Festkörperstruktur von **31** wurde die triklin Raumgruppe $P\bar{1}$ und mit Hilfe der Patterson-Methode die Position eines Bismutatoms in der asymmetrischen Einheit bestimmt. Anschließende Differenz-Fouriersynthesen lieferten alle übrigen Nichtwasserstoffatompositionen. Die anisotropen Auslenkungsparameter der Kohlenstoffatome der beiden Tetrahydrofuranliganden ließen erkennen, dass diese mit einer Fehlordnung behaftet sein müssen. Im Falle eines Tetrahydrofuranliganden konnte diese mit Hilfe eines geeigneten Splitmodells bei der Verfeinerung berücksichtigt werden. Im Zuge der letzten Verfeinerungsschritte wurden die Wasserstoffatome der Tetrahydrofuranmoleküle in korrigierter, idealisierter Anordnung unter Verwendung des „Reitermodells“ in die Verfeinerung mit einbezogen.

3.5.4.2 Die Festkörperstruktur von *catena*-Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- κ^2O, κ^2O')-bis(tetrahydrofuran- κ^2O)bismutchlorid (**31**)

Im Festkörper bildet der THF-Komplex **31** polymere $[(C_4H_8O)_2BiCl(O_3SCF_3)_2]_{\infty}$ -Ketten entlang der kristallografischen c-Achse, in denen die beiden Trifluormethansulfonatgruppen als zweizählig verbrückende Liganden zwischen benachbarten Bismutatomen fungieren. Die entsprechenden Bi-O-Kontakte liegen in einem Bereich zwischen 2.420(7) und 2.729(8) Å.

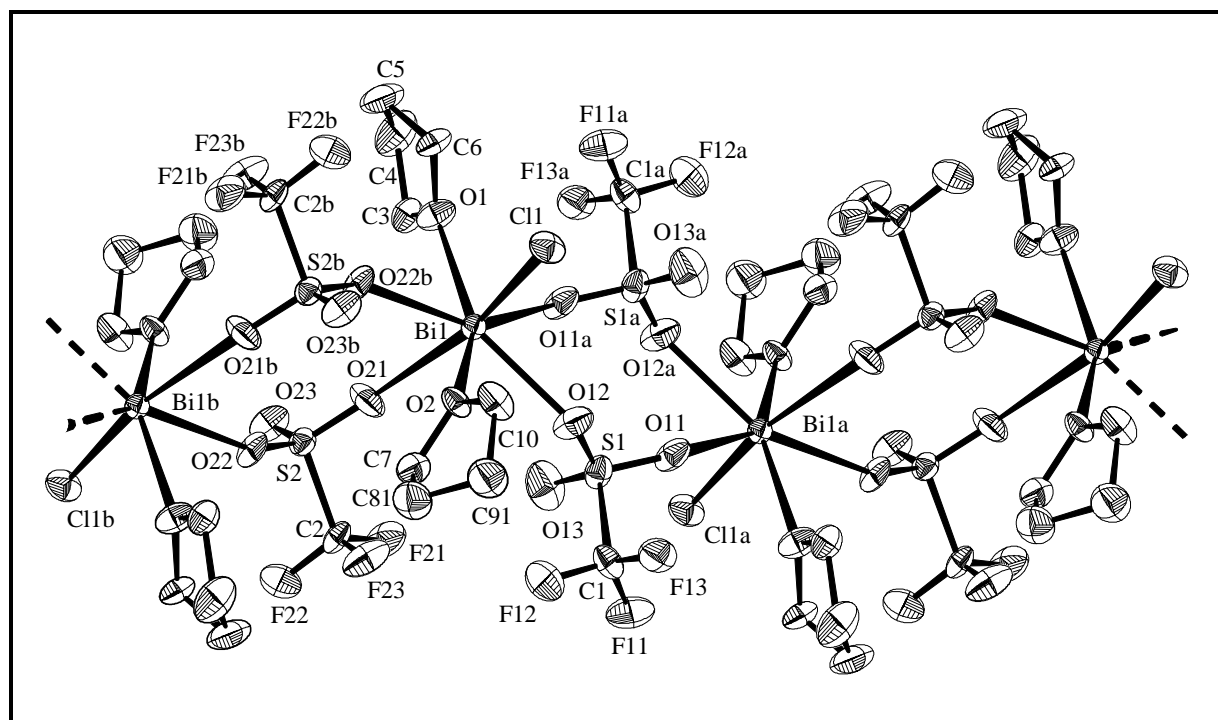


Abbildung 26: Ausschnitt aus der Kettenstruktur von **31**

(Symmetrie-Codes: a = -x, -y, -z; b = -x, -y, 1-z)

Die Wasserstoffatompositionen und die zweiten Teillagen des fehlgeordneten Tetrahydrofuranliganden wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Vereinfacht betrachtet bilden dabei je zwei benachbarte Bismutatome und die diese verbrückenden Trifluormethansulfonatliganden „ $\text{Bi}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ -Vierringe“, die den Bi_2Cl_2 -Vierringen in den Festkörperstrukturen der Arenkomplexe **16**, **13b** und **13c** entsprechen. Dazu analog ergeben sich die $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]_\infty$ -Ketten somit als Kettenpolymer eckenverknüpfter „ $\text{Bi}_2(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ -Vierringe“, wobei jedes Bismutatome drei weitere Kontakte zu einem Chloratom und den zwei Sauerstoffatomen der beiden Tetrahydrofuranliganden besitzt. Zusammen mit den Bi-O-Kontakten zu den beiden THF-Liganden (2.383(5) und 2.424(7) Å) sowie einer Bi-Cl-Bindung von 2.428(3) Å ergibt sich für jedes Bismutatome in **31** eine siebenfache Koordination. Dabei ist die Bi-Cl-Bindung nur geringfügig kürzer als die primären Bindungen in der Festkörperstruktur des reinen Bismuttrichlorids **7** (2.468(4)-2.518(7) Å).

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	O2	2.383(5)
Bi1	O1	2.424(7)
Bi1	O22b	2.420(7)
Bi1	O11a	2.500(8)
Bi1	O12	2.508(9)
Bi1	O21	2.729(8)
Bi1	Cl	2.428(3)

Tabelle 13: Ausgewählte Bindungslängen [Å] der Verbindung **31**
(Symmetrie-Codes: a = -x, -y, -z; b = -x, -y, 1-z)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
Cl1	Bi1	O21	167.9(2)
O1	Bi1	O11a	71.4(3)
O11a	Bi1	O12	73.6(3)
O12	Bi1	O2	69.4(3)
O2	Bi1	O22b	74.7(3)
O22a	Bi1	O1	71.2(3)

Tabelle 14: Ausgewählte Winkel [°] der Verbindung **31**
(Symmetrie-Codes: a = -x, -y, -z; b = -x, -y, 1-z)

Als Koordinationsfigur findet man eine nur leicht verzerrte pentagonale Bipyramide, eine aus den Festkörperstrukturen der Bismut(III)-trifluoracetat-Aren-Komplexe **24** und **25** bekannte Situation. Das Chloratom und das Sauerstoffatom eines Trifluormethansulfonatliganden besetzen die beiden axialen Positionen. Als quantitatives Maß für die Verzerrung des Koordinationspolyeders kann der O21-Bi1-Cl-Winkel von 167.9(2)° dienen. Das Fehlen einer

deutlichen Koordinationslücke und eines lone-pair-Effekts am Bismut ist ein Indiz für den vorwiegenden s-Charakter des einsamen Elektronenpaares am Bismut.

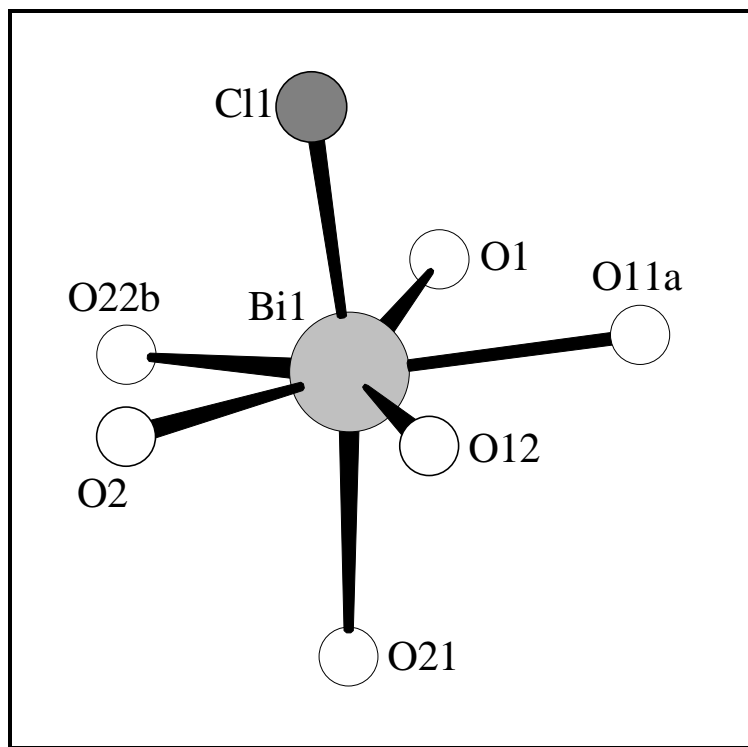


Abbildung 27: Koordinationsfigur des Bismut(III)-Kations in **31**
(Symmetrie-Codes: a = -x, -y, -z; b = -x, -y, 1-z)

Abb. 28 zeigt die Atomlagen des fehlgeordnet verfeinerten Tetrahydrofuranliganden.

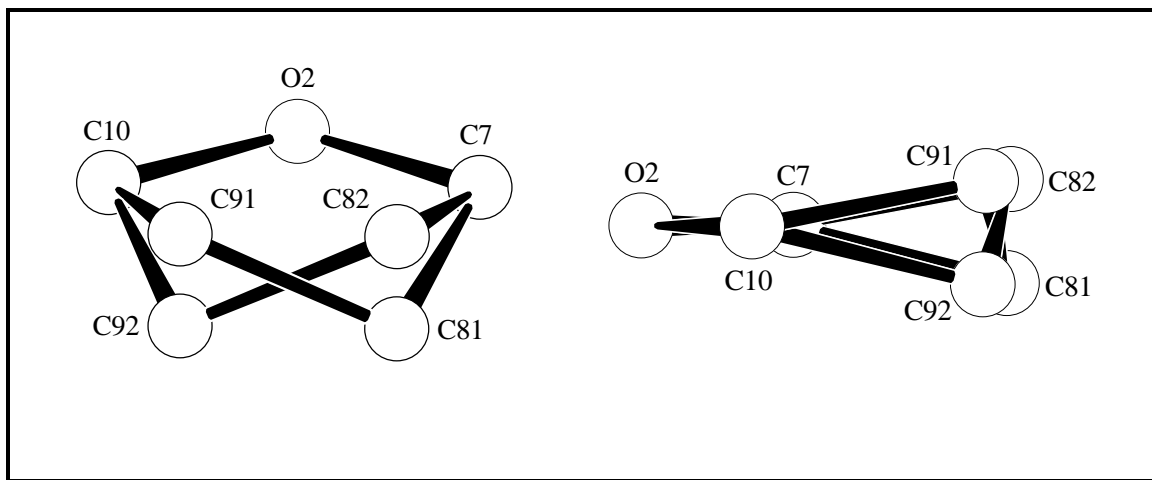


Abbildung 28: Fehlordnungsmodell des Tetrahydrofuranliganden in **31** aus zwei verschiedenen Perspektiven; die Verfeinerung erfolgte unter Verwendung angemessener statistischer Beschränkungen („restraints“);
Besetzungsfaktor Teillagen 1 : Teillagen 2 \approx 0.65 : 0.35;
Die Wasserstoffatompositionen wurden zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt.

Im Kristallgitter sind zwischen benachbarten $[(C_4H_8O)_2BiCl(O_3SCF_3)_2]_{\infty}$ -Ketten lediglich nichtbindende Fluor-Fluor-Kontakte zu beobachten.

3.5.5 Orientierende Umsetzungen von Bismut(III)-trifluormethansulfonat (**30**) mit Arenen

Die Umsetzungen von $Bi(O_3SCF_3)_3$ (**30**) mit flüssigen (1,2,3,5-Tetramethylbenzol, 1,2,3-Trimethylbenzol) und festen Aromaten (Pentamethylbenzol, Hexamethylbenzol) in Toluol als Lösemittel lieferten zunächst leicht gelbe Reaktionslösungen. Dies weist auf die Bildung von π -Aren-Komplexen hin, die sich jedoch aufgrund zu geringer Stabilität nicht isolieren und charakterisieren ließen. Die gelben Reaktionslösungen färbten sich in allen Fällen innerhalb weniger Stunden braun und es bildete sich ein grau-brauner, nicht mehr löslicher Niederschlag.

4 Zusammenfassung

4.1 Neue π -Aren-Komplexe des Bismuttrichlorids

Aus Lösungen von Bismuttrichlorid (**7**) in 1,2,3-Trimethylbenzol bzw. 1,2,4-Trimethylbenzol können die gelben Aren-Komplexe Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut (**16**) und Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut (**17**) isoliert werden. Während **16** im festen Zustand als Schichtpolymer vorliegt, bilden die Bausteine von **17** eindimensionale polymere Ketten. In **17** liegt eine nahezu ideale η^6 -Koordination des Aromaten vor, in **16** sollte die Aren-koordination wegen der stark unterschiedlichen Bi-C-Abstände als η^4 -ähnlich beschrieben werden.

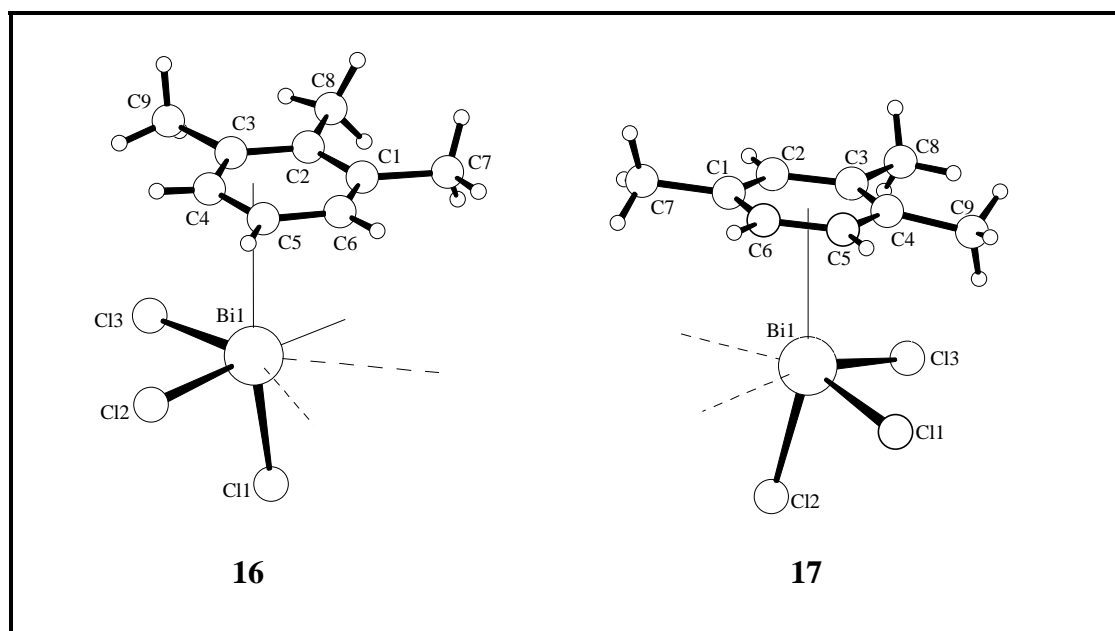


Abbildung 29: Monomere Fragmente als Ausschnitte aus den Festkörperstrukturen in **16** und **17**

Ein Vergleich der Abstände des Bismutatoms von der Ebene der Ringkohlenstoffatome des Aromaten bei **16** und **17** und bekannten Bi(III)- π -Aren-Komplexen zeigt, dass die Bi-Aren-Bindungen in **16** und **17** stärker sind als in der analogen Benzol-Verbindung **9**^[20], geringfügig schwächer als im Mesitylen-Derivat **14**^[25] und - erwartungsgemäß - viel schwächer als im kationischen Komplex $[\text{Bi}(\text{C}_6\text{Me}_6)\text{Cl}_2][\text{AlCl}_4]$ (**10**)^[21] und in $[\text{BiCl}_2(\text{C}_5\text{H}_5)]$ (**18**)^[32].

4.2 Das Reaktionssystem Bismut(III)-oxid/Trifluoressigsäureanhydrid

Die Umsetzung von Bismut(III)-oxid (**5**) mit Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) führt nicht wie frühere experimentelle Arbeiten suggerieren zu $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**), sondern in der Regel zu einem Produktgemisch, bestehend aus $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**), $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**22**) und $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**), wobei das Entstehen kleinerer Mengen weiterer Reaktionsprodukte nicht auszuschließen ist.

22 konnte in Substanz isoliert und kristallstrukturanalytisch charakterisiert werden. Die Charakterisierung von **23** gelang indirekt über den dreikernigen Arenkomplex $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$ (**24**), der aus hexamethylbenzolhaltigen Toluollösungen der Substanz isoliert werden kann. Ebenfalls indirekt konnte $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ (**4**) über Adduktbildung mit Hexamethylbenzol und die kristallstrukturanalytische Charakterisierung des auf diesem Weg erhaltenen Arenkomplexes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) bestätigt werden.

4.3 Die Reaktionssysteme $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$ /Hexamethylbenzol bzw. Pentamethylbenzol

Bei der Thermolyse von Bismut(III)-trifluoracetat in Gegenwart von Hexamethylbenzol wird zunächst hellgelbes $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) erhalten. Bei weiterer thermischer Belastung bilden sich daraus im Verlauf mehrerer Wochen dunkelrote nadelige Kristalle von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol (**27**).

Im Festkörper weist der Aren-Komplex $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{12}\text{H}_{18}$ (**25**) kettenförmige, tetramere $[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3]_4$ -Einheiten auf, die durch zwei Hexamethylbenzolkomplexe abgeschlossen werden.

Das Aren-Addukt **27** enthält als Bestandteil eines Stapelverbandes mit Hexamethylbenzol das erste reduzierte Hauptgruppenelementcarboxylat. Im Festkörper von **27** sind entlang $[0\ 1\ 0]$ $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ - und C_6Me_6 -Moleküle aufgereiht (Abb. **31**), wobei dem reduzierten Carboxylat und dem Hexamethylbenzol als beidseitig η^6 -verbrückendem Baustein jeweils kristallografische $2/m$ -Symmetrie aufgeprägt ist. Die vier Trifluoracetatliganden überspannen als zweizählig verbrückende Liganden die Bi_2^{4+} -Hantel, d.h. die $\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4$ -Einheit weist die sogenannte „Schaufelradstruktur“ auf.

Der eindimensionale unendliche Verbund aus Bismut(II)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzolmolekülen im Festkörper von **27** legt dessen Bezeichnung als „molekulares Kabel“ oder „molekularer Draht“ nahe, Begriffe aus dem Bereich der Supramolekularen Chemie^[68-70].

Bei Verwendung von Penta- statt Hexamethylbenzol sind die zu **25** und **27**

analoge Verbindungen $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5\text{C}_{11}\text{H}_{16}$ (**28**) und *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -pentamethylbenzol (**29**)] zugänglich.

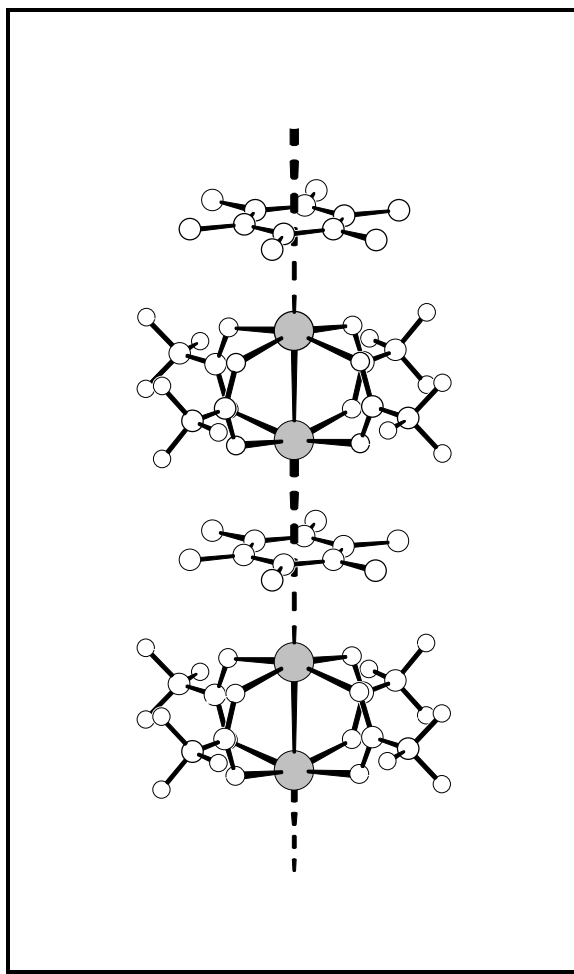
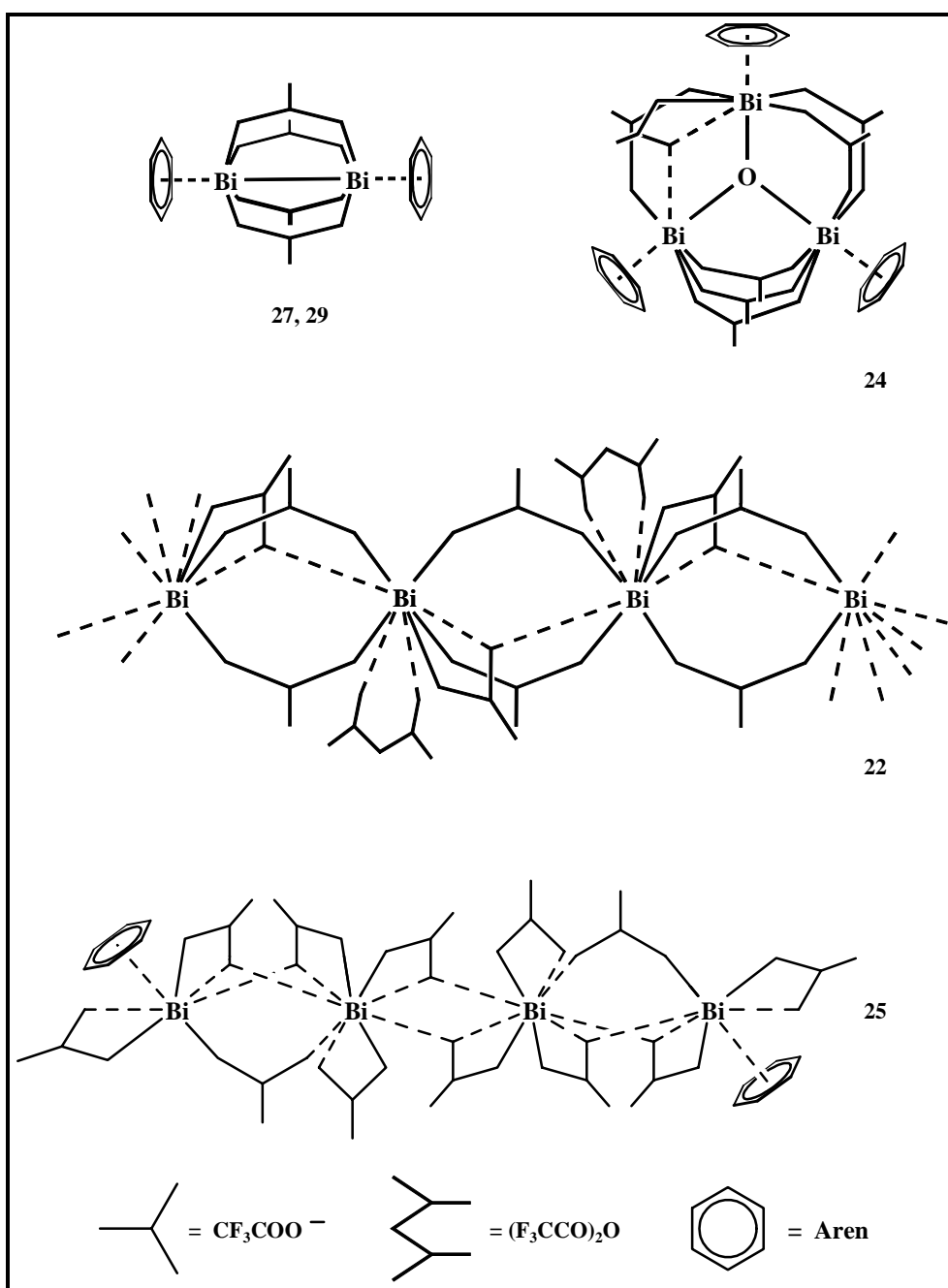


Abbildung **30**: Ausschnitt aus dem eindimensionalen unendlichen Verbund von Bismut(I)-trifluoracetat- und Hexamethylbenzol-Molekülen in Kristallen von rottem **27**

4.4 Die Koordinationschemie der Trifluoracetatliganden in den Bi(II)- und Bi(III)-trifluoracetatkomplexen

Die in dieser Arbeit vorgestellten Bi(II)- und Bi(III)-trifluoracetatverbindungen **22**, **24**, **25**, **27** und **29** besitzen unterschiedlich koordinierte Trifluoracetatliganden. Die resultierende Vielfalt der Koordinationsfiguren der Bismutatome wird durch folgende Abbildung dokumentiert:



4.5 Umsetzungen von Bismuttrichlorid mit Trifluormethansulfonsäure

Die Umsetzung von Bismuttrichlorid mit Trifluormethansulfonsäure liefert als Produkte $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$ (**30**) in Form eines weißen Pulvers und „ $\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2$ “, das in Form des Komplexes $\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$ (**31**) isoliert und charakterisiert werden konnte. Im Festkörper bildet der THF-Komplex **31** polymere $[(\text{C}_4\text{H}_8\text{O})_2\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2]_\infty$ -Ketten entlang der kristallografischen c-Achse, in denen die beiden Trifluormethansulfonatgruppen als zweizählig verbrückende Liganden zwischen benachbarten Bismutatomen fungieren.

5 Experimenteller Teil

5.1 Allgemeine Arbeitstechnik

Alle Umsetzungen wurden in einer modifizierten Stockschen Vakuumapparatur^[79,80] unter Inertgasbedingungen (über Phosphorpentoxid und Molsieb getrockneter und desoxigenerter Stickstoff der Lieferqualität 4.6) durchgeführt. Sämtliche Glasgeräte wurden ausgeheizt, mehrfach evakuiert und mit Stickstoff geflutet.

Die zur Herstellung der Verbindungen **25**, **27**, **28** und **29** unter Vakuum ($p \approx 0.2$ bar N_2) abgeschmolzenen Duran-Glasampullen wurden in einem Aluminiumblockofen auf 100°C erhitzt.

Für die kristallstrukturanalytischen Untersuchungen wurden diffraktometergeeignete Kristalle unter dem Polarisationsmikroskop ausgesucht, in einer speziell angefertigten Kristallabfüllanlage unter Inertgas in Glaskapillaren eingebracht, die anschließend zugeschmolzen wurden.

Zur analytischen und spektroskopischen Untersuchung wurden folgende Geräte verwendet:

Kristallstrukturuntersuchung:	Stoe IPDS, Siemens P4, Stoe Stadi P
Elementaranalyse:	Elementaranalyzer 240 der Firma Perkin Elmer
Massenspektrometrie:	Finnigan MAT 90
^{13}C-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 (100.62 MHz)
^1H-NMR-Spektroskopie:	Bruker AMX 400 (400.13 MHz)
IR-Spektroskopie:	Bruker Equinox

Allen Angaben zur chemischen Verschiebung liegt die δ -Skala zugrunde. Die Angabe der Kopplungskonstanten J erfolgt ohne Berücksichtigung des Vorzeichens. Zur Charakterisierung der Signalmultiplizitäten dienen folgende Abkürzungen: s = Singulett, q = Quartett.

Zur Angabe der IR-Intensitäten werden folgende Abkürzungen verwendet: vs = very strong, s = strong, m = medium, w = weak; Wellenzahlen in cm^{-1} .

5.2 Ausgangsverbindungen und Lösemittel

Alle Edukte und Lösemittel wurden in p.a.-Qualität von den gängigen Firmen (Aldrich, Fluka, Merck) käuflich erworben. Die festen Aromaten wurden zur Reinigung mehrfach sublimiert und vor jeder Umsetzung erneut sublimiert. Die flüssigen Aromaten wurden mehrere Tage über Lithiumaluminiumhydrid refluxiert, anschließend abdestilliert und über ausgeheiztem Molsieb aufbewahrt.

5.3 Synthesevorschriften

5.3.1 Herstellung von Trichloro(η^6 -1,2,3-trimethylbenzol)bismut(III) (**16**)

Einwaage: BiCl_3 (**7**) 0.273 g (0.866 mmol)
 1,2,3-Trimethylbenzol im Überschuss (10 ml)

Eine Lösung von 0.273 g Bismuttrichlorid (**7**) in 10 ml 1,2,3-Trimethylbenzol wird unter Rühren auf 70°C erhitzt. In der klaren gelben Lösung bilden sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur gelbe Kristalle von **16**.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BiCl}_3$

Molmasse: $435.53 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$

Ausbeute: 85 % (0.320 g; basierend auf BiCl_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	24.82	2.78
Gefunden	24.86	2.67

5.3.2 Herstellung von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut(III) (17)

Einwaage: BiCl_3 (**7**) 0.286 g (0.907 mmol)
 1,2,4-Trimethylbenzol im Überschuss (10 ml)

Eine Lösung von 0.286 g Bismuttrichlorid (**7**) in 10 ml 1,2,4-Trimethylbenzol wird unter Rühren auf 70°C erhitzt. In der klaren gelben Lösung bilden sich beim Abkühlen auf Raumtemperatur gelbe Kristalle von **17**.

Summenformel: $\text{C}_9\text{H}_{12}\text{BiCl}_3$

Molmasse: $435.53 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_6\text{H}_3$

Ausbeute: 84 % (0.330 g; basierend auf BiCl_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	24.82	2.78
Gefunden	24.44	2.78

5.3.3 Herstellung von *catena*-Poly[tris(μ -trifluoracetato- κ^2O : κ^2O' ; $\kappa O, \kappa O'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- $\kappa O, \kappa O'$] (22)

Einwaage: Bi_2O_3 (**5**) 0.367 g (0.79 mmol)
 $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$ (**3**) im Überschuss (10 ml)

Eine Suspension von Bismut(III)oxid (**5**) in Trifluoressigsäureanhydrid (**3**) wird ca. 35 h unter Rückfluss erhitzt. Es wird ein weißer Feststoff in einer leicht braunen, klaren Lösung erhalten, der über eine D3-Fritte abgetrennt wird. Nach einigen Tagen bei 0 °C bilden sich in der klaren Lösung farblose, plättchenförmige Kristalle von **22**.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{BiF}_{15}\text{O}_9$

Molmasse: $758.06 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}$

Ausbeute: < 3 % (basierend auf Bi_2O_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	15.8	-
Gefunden	12.5	-

Die Abweichung des gefundenen vom berechneten Wert für den Kohlenstoffgehalt ist auf das beim Trocknen der Kristalle am Vakuum entwichene Trifluoressigsäureanhydrid zurückzuführen.

5.3.4 Herstellung von μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato- $1\kappa^2O:2\kappa^2O'$; $2\kappa^3O:3\kappa^3O'$; $1\kappa O:3\kappa O'$; $2\kappa O,\kappa O':3\kappa O'$)tribismut (23)

Der bei der unter 5.3.3 beschriebenen Umsetzung erhaltene weiße Feststoff wird am Hochvakuum getrocknet.

Summenformel: $C_{14}Bi_3F_{21}O_{15}$

Molmasse: $1443.97 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $Bi_3O(O_2CCF_3)_7$

Ausbeute: 78 % (0.597 g, basierend auf Bi_2O_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	11.7	-
Gefunden	12.8	< 0.2

5.3.5 Herstellung des Bismut(III)-trifluoracetats $Bi(O_2CCF_3)_3$ (4)

Einwaage: Bi_2O_3 (5) 0.768 g (1.65 mmol)

$(F_3CCO)_2O$ (3) im Überschuss (5 ml)

Eine Suspension von Bismut(III)-oxid (5) in Trifluoressigsäureanhydrid (3) wird ca. 2 Wochen unter Rückfluss erhitzt. Nach Entfernen des überschüssigen Trifluoressigsäureanhydrids am Hochvakuum wird ein weißer Feststoff erhalten, der in geringen Mengen auch braune und graue Bestandteile enthält. Die Suspension des Feststoffes in 15 ml Pentan wird mehrere Stunden bei Raumtemperatur gerührt. Das Abtrennen der

überstehenden leicht grauen Lösung über eine D3-Fritte und anschließendes Trocknen des weißen Feststoffes am Hochvakuum liefert **4** in Form eines weißen Pulvers.

Summenformel: $\text{C}_6\text{BiF}_9\text{O}_6$

Molmasse: $548.02 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3$

Ausbeute: 81 % (1.458 g, basierend auf Bi_2O_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	13.1	-
Gefunden	13.0	-

5.3.6 Herstellung von μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato- $1\kappa^2\text{O}:2\kappa^2\text{O}'$; $2\kappa^3\text{O}:3\kappa^3\text{O}'$; $1\kappa\text{O}:3\kappa\text{O}'$; $2\kappa\text{O},\kappa\text{O}':3\kappa\text{O}'$)tribismut-1,2-bis(η^6 -hexamethylbenzol)-3-(η^6 -toluol)-Toluol (**24**)

Einwaage:	$\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (23)	0.4 g (0.28 mmol)
	Hexamethylbenzol	0.048 g (0.29 mmol)
	Toluol	10 ml

Zu einer Mischung von $\text{Bi}_3\text{O}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_7$ (**23**) und Hexamethylbenzol werden bei Raumtemperatur 10 ml Toluol unter Rühren hinzugefügt. Es entsteht eine klare, gelbe Lösung, in der bei -30°C innerhalb eines Tages gelbe Kristalle der Verbindung **24** wachsen. Das Einengen der gelben Lösung bis zur Trockene liefert **24** in Form eines gelben Pulvers, von dem eine Elementaranalyse sowie ein ^1H -NMR-Spektrum angefertigt wurde.

Summenformel : $\text{C}_{52}\text{H}_{52}\text{Bi}_3\text{F}_{21}\text{O}_{15}$

Molmasse: $1944.88 \text{ g mol}^{-1}$

Formel: $\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{OOC}\text{CF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$

Ausbeute: 82 % (0.45 g, basierend auf Bi_2O_3)

^1H -NMR (CDCl_3): $\delta = 2.24$ (s, $-\text{CH}_3$, C_6Me_6)

7.37 (s, $-\text{CH}$, Toluol)

Das Signal der CH_3 -Gruppe des Toluols wird vom Signal der Methylgruppen des Hexamethylbenzols verdeckt.

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	32.1	2.7
Gefunden	32.0	2.8

5.3.7 Herstellung von [Oktakis(μ -trifluoracetato-1 κ O, κ O':2 κ O'; 1 κ O:2 κ O, κ O'; 1 κ O:2 κ O';2 κ O, κ O':3 κ O'; 2 κ O:3 κ O, κ O';3 κ O, κ O':4 κ O'; 3 κ O:4 κ O, κ O'; 3 κ O:4O')-tetrakis(trifluoracetato-1 κ O, κ O', 2 κ O, κ O', 3 κ O, κ O',4 κ O, κ O'))] tetrabismut-1,4-bis(η^6 -hexamethylbenzol) (25)

Einwaage:

Bi(O ₂ CCF ₃) ₃ (4)	0.12 g (0.18 mmol)
Hexamethylbenzol	0.022 g (0.12 mmol)

Das Gemenge von Bi(O₂CCF₃)₃ (**4**) und Hexamethylbenzol wird in einer Duran-Glasampulle in einem Aluminiumblockofen auf 100°C erhitzt. Innerhalb von 2 Wochen wächst an der Glaswand Bi(O₂CCF₃)₃·0.5C₁₂H₁₈ (**25**) in Form hellgelber Plättchen.

Summenformel: C₃₆H₁₈Bi₄O₂₄F₃₆

Molmasse: 2354.39 g mol⁻¹

Formel: Bi₄(O₂CCF₃)₁₂·(C₆Me₆)₂

Ausbeute: 23 % (0.03 g, basierend auf Bi(O₂CCF₃)₃)

¹³C-NMR (C₆D₆): δ = 16.7 (s, -CH₃)

121.4 (q, ¹J_{C,F} = 284.8 Hz, -CF₃)

136.6 (s, Ring)

164.8 (q, ²J_{C,F} = 42.2 Hz, C(O))

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	22.9	1.4
Gefunden	23.6	1.5

5.3.8 Herstellung von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol] (**27**)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCF ₃) ₃ (4)	0.10 g (0.18 mmol)
	Hexamethylbenzol	0.020 g (0.12 mmol)

Das Gemenge von Bi(O₂CCF₃)₃ (**4**) und Hexamethylbenzol wird in einer Duran-Glasampulle in einem Aluminiumblockofen auf 100°C erhitzt. Zunächst in Form hellgelber Plättchen an der Glaswand wachsendes Bi(O₂CCF₃)₃·0.5C₁₂H₁₈ (**25**) verschwindet im Verlauf mehrerer Wochen während dunkelrote nadelige Kristalle von **27** wachsen. Am Boden der Ampulle bleibt ein schwarzer, nicht mehr löslicher Feststoff zurück.

Summenformel: C₂₀H₁₈Bi₂F₁₂O₈

Molmasse: 1032.30 g mol⁻¹

Formel: Bi₂(O₂CCF₃)₄·C₆Me₆

Ausbeute: 20.5 % (0.038 g; basierend auf Bi(O₂CCF₃)₃)

IR: 3082 (m), 3019 (s), 2948 (vs), 2421 (w), 1788 (w), 1746 (w), 1634 (vs),
1593 (s), 1445 (vs), 1390 (s), 1247 (s), 1187 (vs), 999 (m), 846 (m)
796 (m), 728 (m), 603 (m)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	22.1	1.8
Gefunden	23.1	1.7

EI-MS (70eV): $m/z =$ 870(9) [(**27**-C₁₂H₁₈)⁺], 757(24) [(Bi₂(O₂CCF₃)₃)⁺],
 644(7) [(Bi₂(O₂CCF₃)₂)⁺], 531(6) [(Bi₂(O₂CCF₃)⁺],
 435(8) [(Bi(O₂CCF₃)₂)⁺], 418(6) [Bi₂⁺],
 322(19) [(Bi(O₂CCF₃)⁺], 209(50) [Bi⁺],
 162(57) [C₁₂H₁₈⁺], 147(100) [C₁₁H₁₅⁺].

Pulverdiffraktogramm des schwarzen Feststoffes: konturlos

5.3.9 Herstellung von *catena*-Poly[tetrakis(μ-trifluoracetato-κO,κO')dibismut(*Bi-Bi*)-μ-η⁶-pentamethylbenzol (**29**)

Einwaage:	Bi(O ₂ CCF ₃) ₃ (4)	0.11 g (0.2 mmol)
	Pentamethylbenzol	0.018 g (0.12 mmol)

Das Gemenge von Bi(O₂CCF₃)₃ (**4**) und Pentamethylbenzol wird in einer Duran-Glasampulle in einem Aluminiumblockofen auf 100°C erhitzt. Eine geringe Menge an feinkristallinem, gelbem Bi(O₂CCF₃)₃·0.5C₁₁H₁₆ (**28**) wächst zunächst an der Glaswand. Diese Substanz verschwindet im Verlauf mehrerer Wochen wieder, während dunkelrote nadelige Kristalle von **29** wachsen.

Summenformel: C₂₀H₁₈Bi₂O₈F₁₂

Molmasse: 1018.26 g mol⁻¹

Formel: Bi₂(O₂CCF₃)₄·C₆HMe₅

Ausbeute: 17 % (0.035 g, basierend auf Bi(O₂CCF₃)₃)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	22.4	1.58
Gefunden	22.46	1.78

EI-MS (70eV): $m/z = 870(7) [(29-C_{12}H_{18})^+]$, $757(22) [(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3)^+]$,
 $644(5) [(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2)^+]$, $531(4) [(\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3))^+]$,
 $435(6) [(\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_2)^+]$, $418(6) [\text{Bi}_2^+]$,
 $322(19) [(\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3))^+]$, $209(56) [\text{Bi}^+]$,
 $148(57) [\text{C}_{11}\text{H}_{16}^+]$, $133(100) [\text{C}_{10}\text{H}_{13}^+]$.

28 konnte wegen der Vermischung mit den wachsenden Nadeln von **29** und zuvor sublimiertem Pentamethylbenzol nicht isoliert und charakterisiert werden.

5.3.10 Herstellung von *catena*-Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}, \kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid (**31**)

Einwaage:	BiCl_3 (7)	0.127 g (0.403 mmol)
	$\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$	im Überschuss (3 ml)
	Tetrahydrofuran	im Überschuss (10 ml)

Eine Suspension von Bismuttrichlorid (**7**) in Trifluormethansulfonsäure wird erhitzt und unter Rückfluss mehrere Stunden (ca. 6 h) gerührt. Nach Abtrennen der überschüssigen Säure wird ein grau-brauner Feststoff erhalten. Die Zugabe von Tetrahydrofuran ergibt eine braune, zähflüssige Lösung, aus der innerhalb einiger Tage bei Raumtemperatur farblose Kristalle von **31** wachsen.

Summenformel: $\text{C}_{10}\text{H}_8\text{BiClF}_6\text{O}_8\text{S}_2$

Molmasse: 686.78 g mol^{-1}

Formel: $\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}$

Ausbeute: < 3 % (basierend auf BiCl_3)

5.3.11 Herstellung von Bismut(III)-trifluormethansulfonat (30)

Einwaage: BiCl_3 (7) 0.141 g (0.447 mmol)

$\text{F}_3\text{CSO}_3\text{H}$ im Überschuss (3 ml)

Eine Suspension von Bismuttrichlorid (7) in Trifluormethansulfonsäure wird erhitzt und unter Rückfluss ca. 35 h gerührt. Nach Entfernen der überschüssigen Säure am Hochvakuum wird **30** als weißer Feststoff erhalten.

Summenformel: $\text{C}_3\text{BiF}_9\text{O}_9\text{S}_3$

Molmasse: 656.184 g mol^{-1}

Formel: $\text{Bi}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_3$

Ausbeute: 79 % (0.210 g; basierend auf BiCl_3)

Elementaranalyse:

	C (%)	H (%)
Berechnet	5.47	-
Gefunden	5.45	-

6 Literatur

- [1] F. Swarts, *Bull. Soc. Chim. Belg.* **1939**, 48, 176.
- [2] R. Hara, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1954**, 76, 4285.
- [3] G. S. Fujioka, G. H. Cady, *J. Am. Chem. Soc.* **1956**, 79, 2451.
- [4] M. J. Baillie, D. H. Brown, K. C. Moss, D. W. A. Sharp, *J. Chem. Soc. (A)* **1968**, 3110.
- [5] C. D. Garner, B. Hughes, *Inorg. Chem.* **1975**, 14, 1722.
- [6] D. C. Bullivant, M. F. A. Dove, M. J. Haley, *J. Chem. Soc. Dalton. Trans.* **1980**, 105.
- [7] P. V. Radheshwar, R. Dev, G. H. Cady, *J. Inorg. Nucl. Chem.* **1972**, 34, 3914.
- [8] G. J. Reiß, W. Frank, J. Schneider, *Main Group Metal Chemistry* **1995**, 287.
- [9] C. Elschenbroich, A. Salzer, *Organometallchemie*, Teubner Verlag, Stuttgart **1990**.
- [10] W. C. Zeise, *Pog. Ann. Phys* **1827**, 9; 632; *Pog. Ann. Phys* **1837**, 40; 234.
- [11] a.) E. O. Fischer, H. P. Kögler, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 250.
b.) E. O. Fischer, W. Hafner, *Z. Naturforsch.* **1955**, B10, 665.
c.) E. O. Fischer, H. O. Stahl, *Chem. Ber.* **1956**, 89, 1805.
d.) E. O. Fischer, F. Röhrscheid, *Z. Naturforsch.* **1962**, B17, 483.
e.) E. O. Fischer, A. Wirtzmüller, *Chem. Ber.* **1957**, 90, 1725.
f.) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1964**, 1, 307.
g.) E. O. Fischer, H. H. Lindner, *J. Organomet. Chem.* **1968**, 12, P18.
- [12] W. Smith, G. W. Davis, *J. Chem. Soc.* **1882**, 41, 411.
- [13] a.) B. N. Menshutkin, *Chem. Zentr.* **1910**, 378.
b.) B. N. Menshutkin, *Chem. Zentr.* **1912**, 1436.
c.) B. N. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1912**, 43, 1805.
d.) B. N. Menshutkin, *J. Russ. Phys. Chem. Soc.* **1912**, 43, 1329.
- [14] H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1837.
- [15] H. Schmidbaur, *Angew. Chem.* **1985**, 97, 893.
- [16] A. G. Gash, P. F. Rodesiler, E. L. Amma, *Inorg. Chem.* **1974**, 13, 2429,
dort frühere Literatur.
- [17] D. Mootz, V. Händler, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1986**, 533, 23, dort weitere Literatur.
- [18] H. Schmidbaur, R. Nowak, O. Steigelmann, G. Müller, *Chem. Ber.* **1990**, 123, 1221,
dort weitere Literatur.
- [19] F.-G. Wittmer, *Promotionsschrift*, Universität Kaiserslautern **1999**.

- [20] W. Frank, J. Schneider, S. Müller-Becker, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1993**, 799.
- [21] W. Frank, J. Weber, E. Fuchs, *Angew. Chem.* **1987**, 99, 68.
- [22] G. Peyronel, S. Buffagni, I. M. Vezzosi, *Gazz. Chim. Ital.* **1968**, 98, 147.
- [23] persönliche Mitteilung W. Frank
- [24] S. Müller-Becker, W. Frank, J. Schneider, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1993**, 619, 1073.
- [25] H. Schmidbaur, J. M. Wallis, R. Nowak, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1837.
- [26] H. Schmidbaur, R. Nowak, A. Schier, J. M. Wallis, B. Huber, G. Müller, *Chem. Ber.* **1987**, 120, 1829.
- [27] W. Frank, V. Reiland, *Acta Cryst.* **1998**, C54, 1626.
- [28] S. C. Nyburg, G. A. Ozin, J. T. Szymanski, *Acta Cryst.* **1971**, B27, 2298.
- [29] H. Suzuki, T. Murafuji, Y. Matano, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1993**, 2969.
- [30] H. Suzuki, T. Murafuji, N. Azuma, *J. Chem. Soc. Perkin. Trans.* **1993**, 1169.
- [31] E. V. Avtomonov, X.-W. Li, J. Lorberth, *J. Organomet. Chem.* **1997**, 530, 71.
- [32] W. Frank, *J. Organomet. Chem.* **1990**, 386, 177.
- [33] H. Sitzmann, G. Wolmershäuser, *Chem. Ber.* **1994**, 127, 1335.
- [34] T. Hahn, *International Tables for Crystallography, Vol. A, Space-Group Symmetry*, 4th Ed., Kluwer Academic Publishers, Dordrecht/Boston/London, **1995**.
- [35] W. Kleber, *Einführung in die Kristallographie*, 17. Auflage, Verlag Technik GmbH Berlin, **1990**.
- [36] STOE IPDS Software, Version 2.83, Programm DISPLAY, Darmstadt, Germany, **1997**.
- [37] a.) B. K. Robertson, W. G. McPherson, E. A. Meyers, *J. Phys. Chem.* **1971**, 71, 3531;
b.) N. J. Mammano, A. Zalkin, A. Landers, A. L. Rheingold, *Inorg. Chem.* **1977**, 16, 297; c.) B. Blazic, F. Lazarini, *Acta Cryst.* **1985**, C41, 1619.
- [38] Handbook of Chemistry and Physics, 72nd Edition **1991-1992**, CRC Press, Cleveland - Ohio.
- [39] M. F. C. Ladd, R. A. Palmer, *Structure Determination by X-Ray Crystallography*, Plenum Press, New York and London, **1977**.
- [40] A. Ouchi, Y. Suzuki, Y. Okhi, Y. Koizumi, *Coor. Chem. Rev.* **1988**, 92, 29.
- [41] persönliche Mitteilung B. Kugel

- [42] M. T. Andras, S. A. Duraj, A. F. Hepp, P. E. Fanwick, M. M. Bodnar, *J. Am. Chem. Soc.* **1992**, *114*, 786.
- [43] W. Frank, V. Reiland, G. J. Reiß, *Angew. Chem.* **1998**, *110*, 3154.
- [44] H. Binder, B. Brellochs, B. Frei, A. Simon, B. Hettich, *Chem. Ber.* **1989**, *122*, 1049.
- [45] W. Uhl, I. Hahn, H. Reuter, *Chem. Ber.* **1996**, *129*, 1425.
- [46] S. Adams, M. Dräger, B. Mathiasch, *J. Organomet. Chem.* **1987**, *326*, 186.
- [47] a.) F. A. Cotton, R.A. Walton, *Multiple Bonds Between Metal Atoms*, 2nd Ed., Oxford University Press, **1992**; b.) F. A. Cotton, R. A. Walton, *Struct. Bonding* **1985**, *62*, 1; c.) F. A. Cotton, *Chem. Soc. Rev.* **1983**, *12*, 35; d.) M. H. Chisholm, I. P. Rothwell, *Progr. Inorg. Chem.* **1982**, *29*, 1.
- [48] S. A. Johnson; H. R. Hunt, H. M. Nemann, *Inorg. Chem.* **1963**, *5*, 960.
- [49] F. A. Cotton, L. R. Farvallo, *J. Am. Chem. Soc.* **1990**, *112*, 8979.
- [50] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, X. Feng, *Inorg. Chim. Acta* **1995**, *237*, 19.
- [51] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, S.-E. Stiriba, *Organometallics* **1999**, *18*, 2724.
- [52] F. A. Cotton, E. V. Dikarev, S.-E. Stiriba, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 4877.
- [53] M. Goto, Y. Kani, M. Tsuchimoto, S. Ohba, H. Matsushina, T. Tokii, *Acta Cryst.* **2000**, *C56*, 7.
- [54] J. E. Weder, T. W Hambley, B. J. Kenndy, P. A. Lay, D. MacLachlan, R. Bramley, C. D. Delfs, K. S. Murray, B. Moubaraki, B. Warwick, J. R. Biffin, H. L. Regtop, *Inorg. Chem.* **1999**, *38*, 1744.
- [55] C. Bellitto, G. Dessy, V. Fares, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2815.
- [56] K. A. Alexander, S. A. Bryan, F. R. Fronczek, W. C. Fultz, A. L. Rheingold, D. M. Roundhill, P. Stein, S. F. Watkins, *Inorg. Chem.* **1985**, *24*, 2803.
- [57] C. Bellito, A. Flamini, L. Gastaldi, L. Scaramuzza, *Inorg. Chem.* **1983**, *22*, 445.
- [58] M. Handa, T. Nakao, M. Mikuriya, T. Kotera, R. Nukada, . Kasuga, *Inorg. Chem.* **1998**, *37*, 149.
- [59] F. D. Cukiernik, D. Luneau, J.-C. Marchon, P. Maldivi, *Inorg. Chem.* **1998** *37*, 3698.
- [60] O. Mundt, G. Becker, M. Rössler, C. Witthauer, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1983**, *506*, 42.
- [61] A. J. Ashe, III, J. W. Kampf, D. B. Puranik, A. M. Al-Taweel, *Organometallics* **1992**, *11*, 2743.

- [62] a.) F. Calderazzo, A. Morvillo, G. Pelizzi, R. Poli, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 507; b.) F. Calderazzo, R. Poli, G. Pelizzi, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1984**, 2365; c.) K. H. Whitmire, J. M. Cassidy, *Acta Cryst.* **1992**, C48, 917.
- [63] H. Kalpen, W. Hönlé, M. Somer, U. Schwarz, K. Peters, H. G. v. Schnering, *Z. Anorg. Allg. Chem* **1998**, 624, 1137.
- [64] N. Tokitoh, Y. Arai, R. Okazaki, *Science* **1997**, 277, 78.
- [65] B. Twamley, C. D. Sofield, M. M. Olmstead, P. P. Power, *J. Am. Chem. Soc.* **1999**, 121, 3357.
- [66] L. Xu, S. Bobev, J. El-Bahraoui, S. D. Sevov, *J. Am. Chem. Soc.* **2000**, 122, 1838.
- [67] W. Frank, G. J. Reiß, J. Schneider, *Angew. Chem.* **1995**, 107, 2572.
- [68] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1988**, 100, 91.
- [69] J.-M. Lehn, *Angew. Chem.* **1990**, 102, 1347.
- [70] J.-M. Lehn, *Supramolecular Chemistry-Concepts and Perspectives*, VCH, Weinheim, **1995**.
- [71] R. E. Martin, T. Mäder, F. Diederich, *Angew. Chem.* **1999**, 111, 834.
- [72] P. R. Ashton, R. Ballardini, V. Balzani, E. C. Constable, A. Credi, O. Kocian, S. J. Langford, J. A. Preece, L. Prodi, E. R. Schofield, N. Spencer, J. Fraser Stoddart, S. Wenger, *Chem. Eur. J.* **1998**, 4, 2413.
- [73] A. F. Hollemann, E. Wiberg, *Lehrbuch der Anorganischen Chemie*, 101. Auflage, Walter de Gruyter, Berlin-New York, **1995**.
- [74] N. N. Greenwood, A. Earnshaw, *Chemie der Elemente*, VCH, Weinheim, **1990**.
- [75] S. Singh, A. & R. D. Verma, *Indian Journal of Chemistry* **1983**, 22A, 814.
- [76] D. G. Niyogi, S. Singh, S. Gill, R. D. Verma, *Journal of Fluorine Chemistry* **1990**, 48, 421.
- [77] D. G. Niyogi, S. Singh, R. D. Verma, *Journal of Fluorine Chemistry* **1995**, 70, 237.
- [78] G. A. Lawrence, *Chem. Rev.* **1986**, 86, 17, dort weitere Literatur.
- [79] D. F. Shriver, M. A. Drezdon in „*The Manipulation of Air-Sensitive Compounds*“, 2nd Ed., J. Wiley & Sons, New York **1986**.
- [80] a.) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1914**, 47, 3112;
b.) A. Stock, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1916**, 49, 143.
- [81] G. M. Sheldrick, SHELXS-86, Program for Crystal Structures Solution, Universität Göttingen, **1986**.

-
- [82] G. M. Sheldrick, SHELXTL-Plus, Ver. 4.22, Siemens X-ray Analytical Instruments Inc., Madison (Wisconsin), **1991**.
- [83] G. M. Sheldrick, SHELXL-97, Program for the Refinement of Crystal Structures, Universität Göttingen, **1997**.
- [84] Klaus Brandenburg, Diamond Version 2.0, Crystal Impact GbR, **1996-1998**.
- [85] STOE & Cie GmbH, X-RED STOE Data Reduction Program, Version 1.07, Darmstadt, Germany, **1996**.

7 Anhang

Verbindung	systematischer Name	Nr.
$\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,3\text{-Me}_3\text{C}_3\text{H}_3$	Trichloro(η^6 -1,2,3-trimethylbenzol)bismut(III)	16
$\text{BiCl}_3 \cdot 1,2,4\text{-Me}_3\text{C}_3\text{H}_3$	Trichloro(η^6 -1,2,4-trimethylbenzol)bismut(III)	17
$[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot (\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}]_\infty$	<i>catena</i> -Poly[tris(μ -trifluoracetato- $\kappa^2\text{O}$: $\kappa^2\text{O}'$; $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$]	22
$\{\text{Bi}_3\text{O}(\text{OOC}\text{CF}_3)_7 \cdot 2\text{C}_6\text{Me}_6 \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}\} \cdot \text{C}_6\text{H}_5\text{Me}$	μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato- $1\kappa^2\text{O}:2\kappa^2\text{O}'$; $2\kappa^3\text{O}:3\kappa^3\text{O}'$; $1\kappa\text{O}:3\kappa\text{O}'$; $2\kappa\text{O}, \kappa\text{O}':3\kappa\text{O}'$)tribismut-1,2-bis(η^6 -hexamethylbenzol)3-(η^6 -toluol)-Toluol	24
$[\text{Bi}(\text{O}_2\text{CCF}_3)_3 \cdot 0.5 \text{C}_6\text{Me}_6]_4$	[Oktakis(μ -trifluoracetato- $1\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$: $2\kappa\text{O}'$; $1\kappa\text{O}:2\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$; $1\kappa\text{O}:2\kappa\text{O}'$; $2\kappa\text{O}, \kappa\text{O}':3\kappa\text{O}'$; $2\kappa\text{O}:3\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$; $3\kappa\text{O}, \kappa\text{O}':4\kappa\text{O}'$; $3\kappa\text{O}:4\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$; $3\kappa\text{O}:4\text{O}'$)-tetrakis(trifluoracetato- $1\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$, $2\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$, $3\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$, $4\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)]tetrabismut-1,4-bis(η^6 -hexamethylbenzol)	25
$[\text{Bi}_2(\text{O}_2\text{CCF}_3)_4 \cdot \text{C}_6\text{Me}_6]_\infty$	<i>catena</i> -Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa\text{O}, \kappa\text{O}'$)dibismut(<i>Bi-Bi</i>)- μ - η^6 -hexamethylbenzol]	27
$[\text{BiCl}(\text{O}_3\text{SCF}_3)_2 \cdot 2 \text{C}_4\text{H}_8\text{O}]_\infty$	<i>catena</i> -Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- $\kappa^2\text{O}, \kappa^2\text{O}'$)-bis(tetrahydrofuran- $\kappa^2\text{O}$)bismutchlorid]	31

Die Lösung des Phasenproblems gelang bei allen Strukturen unter Verwendung der endgültigen Raumgruppe mittels der Patterson-Methode^[81]. Die Verfeinerung^[82,83] aller Strukturmodelle erfolgte unter Minimierung der Fehler-Quadratsummen über mehrere Zyklen. Abweichungen von dieser allgemeinen Vorgehensweise wurden bei den entsprechenden Strukturen vermerkt und behandelt. Alle in dieser Arbeit gezeigten Darstellungen von

Strukturen und von Ausschnitten aus Festkörperverbänden wurden mit Hilfe von kristallografischen Grafikhilfsprogrammen^[84,85] erzeugt.

Kristalldaten und Angaben zur Kristallstrukturbestimmung der Verbindungen **16**, **17**, **22**, **24**, **25**, **27** und **31**

	16	17	22
empirische Formel	C ₉ H ₁₂ BiCl ₃	C ₉ H ₁₂ BiCl ₃	C ₁₀ BiF ₁₅ O ₉
Molmasse [g mol⁻¹]	435.52	435.52	758.06
Kristallsystem	monoklin	monoklin	monoklin
Raumgruppe	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁
a [Å]	12.7462(10)	7.1916(14)	8.801(3)
b [Å]	9.1967(5)	9.2502(19)	8.640(10)
c [Å]	11.4950(9)	20.000(4)	13.485(6)
α [°]			
β [°]	114.977(7)	94.20(3)	104.14(4)
γ [°]			
Zellvolumen [Å³]	1221.46(15)	1326.9(5)	994.3(13)
Messtemperatur [K]	293(2)	293(2)	293(2)
Kristallform	prismatisch	prismatisch	taflig
	0.62×0.48×0.22	0.5×0.4×0.35	0.2×0.2×0.05
Kristallfarbe	blass-gelb	blass-gelb	farblos
ρ_{ber.} [Mg m⁻³]	2.368	2.180	2.532
F(000)	800	800	700
Messgerät	Stoe IPDS MoK _α	Stoe IPDS MoK _α	Stoe IPDS MoK _α
gemessene Reflexe	6843	8546	3292
Messbereich [°]	2.83 < θ < 25.97	2.43 < θ < 25.85	2.39 < θ < 26.09
unabh. Reflexe	2131	2521	2866
beob. Reflexe	1862	1433	2189
Korrekturen	LP, Absorption	LP, Absorption	LP, Absorption
verfeinerte Reflexe	2131	2521	2866
Parameter	121	56	321
Restraints	-	9	192
R₁(F_o² > 2σ(F_o²))²	0.026	0.139	0.062
wR₂(all data)³	0.063	0.419	0.135
Wichtungsschema⁴	0.014/0.0/-9.0	0.2	0.04/12.0
GOOF (GOOF_{restrain})⁵	1.006	1.326/1.325	1.060 (1.036)
max. shift/su	0.002	0.072	0.000
Δρ_{max.}/Δρ_{min.} [eÅ⁻³]	1.049/-0.709	7.378/-6.961	
Seite	99	103	106

²R₁ = Σ ||F_o| - |F_c|| / Σ |F_o|

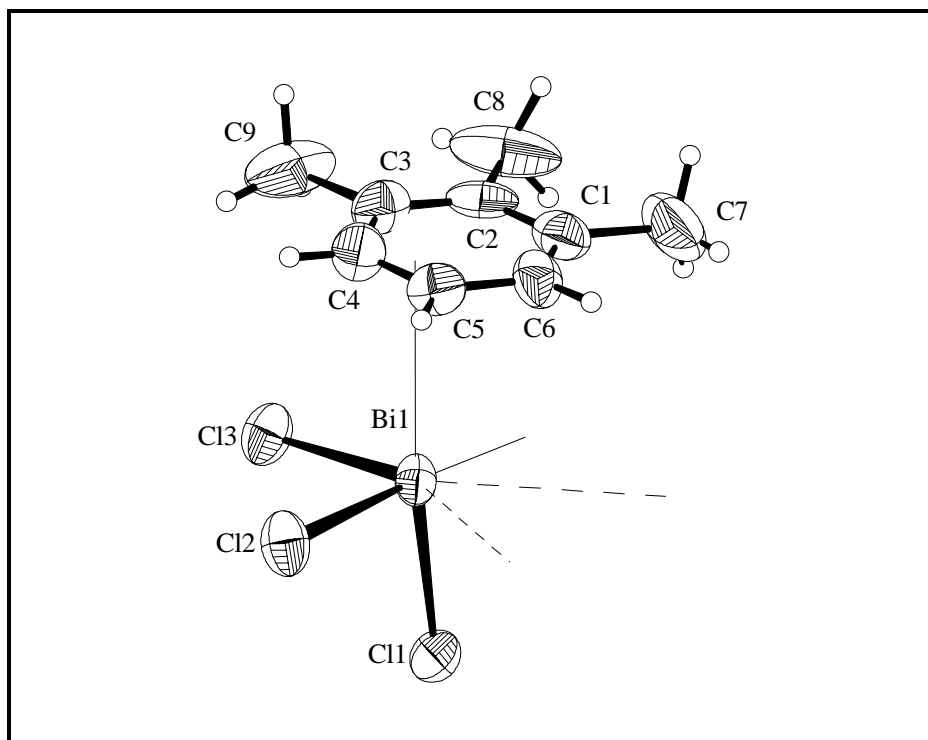
³wR₂ = [Σ [w(F_o² - F_c²)²] / Σ [(wF_o²)²]]^{1/2}
⁴w = 1/[s²(F_o²) + (aP)² + bP] mit P = (F_o² + 2 F_c²)/3

⁵GOOF = S = { Σ [w(F_o² - F_c²)²] / (n-p) }^{1/2}

	24	25
empirische Formel	C ₅₂ H ₅₂ Bi ₃ F ₂₁ O ₁₅	C ₃₆ H ₁₈ Bi ₄ O ₂₄ F ₃
Molmasse [g mol⁻¹]	1942.88	2354.39
Kristallsystem	triklin	monoklin
Raumgruppe	$P\bar{1}$	$P2_1/c$
a [Å]	12.761(17)	14.030(3)
b [Å]	14.36(5)	13.440(3)
c [Å]	16.709(13)	19.730(4)
α [°]	88.1(2)	
β [°]	87.36(8)	95.50(3)
γ [°]	85.25(12)	
Zellvolumen [Å³]	3048(6)	3703.2(14)
Messtemperatur [K]	148	293(2)
Kristallform	taflig	prismatisch
	0.4×0.3×0.05	0.35×0.3×0.2
Kristallfarbe	gelb	gelb
ρ_{ber.} [Mg m⁻³]	2.117	2.257
F(000)	1844	2344
Messgerät	Siemens P4 MoK _α	Stoe IPDS MoK _α
gemessene Reflexe	5650	24019
Messbereich [°]	1.22 < θ < 19.81	5.14 < θ < 24.99
unabh. Reflexe	5109	6196
beob. Reflexe	1546	4412
Korrekturen	LP, Absorption	LP, Absorption
verfeinerte Reflexe	5109	6196
Parameter	224	462
Restraints	64	108
R₁(F₀²>2σ(F₀²))	0.178	0.040
wR₂(all data)	0.455	0.091
Wichtungsschema	0.20	0.04
GOOF (GOOF_{restrain})	1.026/1.027	1.080/1.091
max. shift/su	0.095	0.047
Δρ_{max.}/Δρ_{min.} [eÅ⁻³]	3.969/-3.723	1.094/-1.440
Seite	111	123

	27	31
empirische Formel	C ₂₀ H ₁₈ Bi ₂ F ₁₂ O ₈	C ₁₀ H ₈ BiClF ₆ O ₈ S ₂
Molmasse [g mol⁻¹]	1032.30	686.78
Kristallsystem	monoklin	triklin
Raumgruppe	C2/m	P $\bar{1}$
a [Å]	19.963(4)	8.859(3)
b [Å]	9.053(2)	10.612(2)
c [Å]	9.040(2)	11.814(5)
α [°]		70.01(3)
β [°]	109.22(3)	72.33(3)
γ [°]		78.59(2)
Zellvolumen [Å³]	1542.7(6)	989.0(6)
Messtemperatur [K]	263(2)	293(2)
Kristallform	nadelig	taflig
	0.02×0.02×0.1	0.25×0.2×0.05
Kristallfarbe	dunkelrot	farblos
ρ_{ber.} [Mg m⁻³]	2.222	2.306
F(000)	952	652
Messgerät	Stoe IPDS MoK _α	Siemens P4 MoK _α
gemessene Reflexe	5558	3602
Messbereich [°]	1.65 < θ < 26.05	2.43 < θ < 25.85
unabh. Reflexe	1397	2846
beob. Reflexe	1321	2525
Korrekturen	LP, Absorption	LP, Absorption
verfeinerte Reflexe	1321	2525
Parameter	114	259
Restraints	13	49
R₁(F₀² > 2σ(F₀²))	0.037	0.045
wR₂(all data)	0.085	0.121
Wichtungsschema	0.0792	0.1
GOOF (GOOF_{restrain})	1.011 (1.045)	1.012/1.005
max. shift/su	0.001	0.001
Δρ_{max.}/Δρ_{min.} [eÅ⁻³]	1.18/-1.37	1.645/-2.590
Seite	133	137

Alle Restelektronendichtemaxima sind in der Nähe der Bi-Lagen lokalisiert.

Ergebnisse der Strukturbestimmung von Trichloro(1,2,3-trimethylbenzol)bismut(III) (**16**)

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	$^6U_{\text{eq}}$
Bi1	0.03850(2)	0.05231(2)	0.71096(2)	0.03838(11)
Cl1	-0.13953(16)	0.02059(16)	0.50314(15)	0.0485(4)
Cl2	-0.07076(18)	0.16783(16)	0.81951(16)	0.0526(4)
Cl3	0.07167(18)	0.30107(15)	0.65317(16)	0.0524(4)
C1	0.3316(7)	-0.1019(9)	0.8761(7)	0.0556(18)
C2	0.3625(6)	0.0358(9)	0.8463(7)	0.0557(19)
C3	0.3298(7)	0.1565(7)	0.8963(7)	0.0546(17)
C4	0.2656(8)	0.1427(8)	0.9666(8)	0.063(2)
H41	0.2437	0.2257	0.9970	0.076
C5	0.2329(7)	0.0073(8)	0.9929(7)	0.0507(16)
H51	0.1888	-0.0018	1.0395	0.061
C6	0.2681(7)	-0.1135(7)	0.0477(7)	0.0515(18)
H61	0.2484	-0.2054	0.9659	0.062
C7	0.3669(10)	-0.2371(13)	0.8251(11)	0.096(4)
H71	0.4495	-0.2386	0.8548	0.144
H72	0.3310	-0.2357	0.7330	0.144
H73	0.3426	-0.3222	0.8553	0.144
C8	0.4308(10)	0.0508(18)	0.718(9)	0.106(5)
H81	0.4363	0.1517	0.7537	0.158
H82	0.3940	-0.0018	0.6926	0.158
H83	0.5070	0.0123	0.8201	0.158

$$^6U_{\text{eq}} = (1/3)\Sigma_i\Sigma_j U_{ij}a_i^* a_j^* a_i a_j$$

Fortsetzung

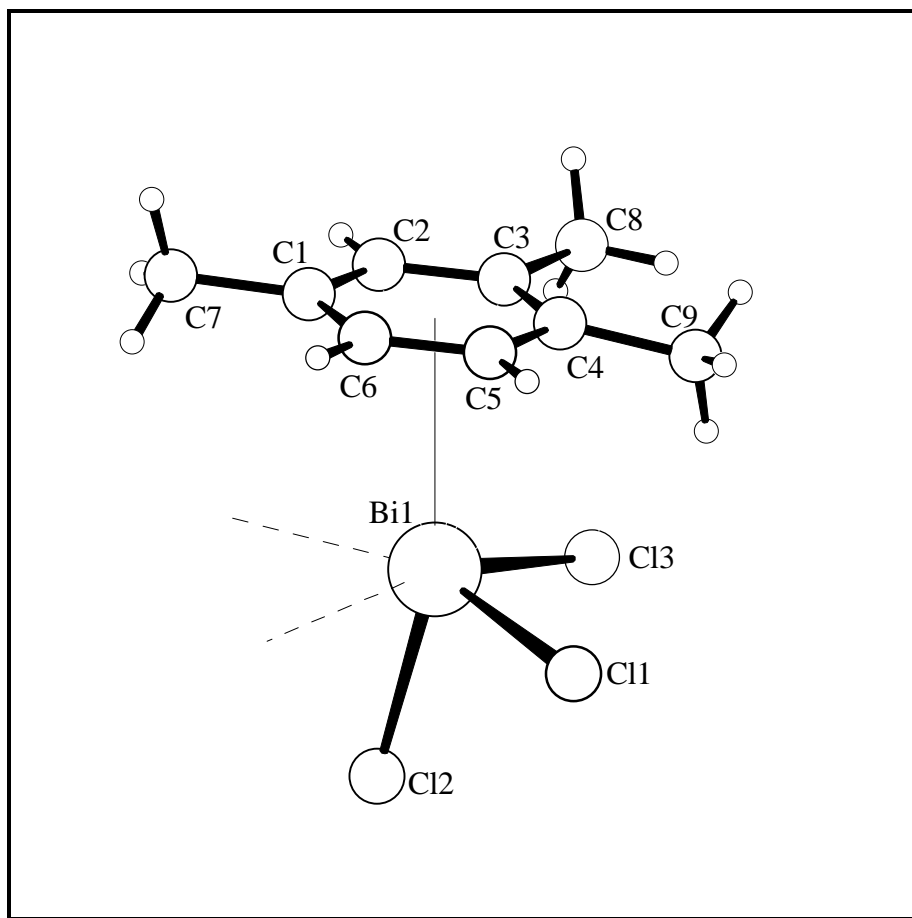
Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
C9	0.3608(10)	0.3095(11)	0.8708(10)	0.106(5)
H91	0.3104	0.3784	0.8842	0.159
H92	0.3520	0.3162	0.7838	0.159
H93	0.4396	0.3304	0.9283	0.159

 U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0495(2)	0.0309(1)	0.0321(1)	-0.0006(1)	0.0146(1)	0.00489(1)
Cl1	0.0510(10)	0.0493(8)	0.0409(6)	-0.0100(6)	0.0151(7)	-0.0034(7)
Cl2	0.0727(11)	0.0470(7)	0.04693(8)	0.0006(6)	0.0338(8)	0.01049
Cl3	0.0707(12)	0.0386(7)	0.0506(9)	0.0020(6)	0.0282(8)	-0.0066(7)
C1	0.041(4)	0.070(4)	0.048(4)	-0.006(3)	0.011(3)	0.009(3)
C2	0.028(4)	0.093(5)	0.030(3)	0.005(3)	-0.004(3)	-0.003(3)
C3	0.055(4)	0.047(3)	0.056(4)	0.014(3)	0.017(3)	-0.009(3)
C4	0.063(5)	0.052(4)	0.064(4)	-0.005(3)	0.017(4)	0.003(4)
C5	0.048(5)	0.063(4)	0.045(4)	-0.004(3)	0.023(3)	-0.005(3)
C6	0.061(5)	0.042(3)	0.047(4)	0.010(3)	0.020(4)	0.011(3)
C7	0.073(7)	0.106(7)	0.098(7)	-0.025(6)	0.025(6)	0.039(6)
C8	0.042(5)	0.225(17)	0.050(5)	0.020(6)	0.019(4)	-0.002(7)
C9	0.078(7)	0.092(6)	0.090(7)	0.055(6)	-0.022(6)	-0.030(6)

Ausgewählte Abstände [Å] (Symmetrie-Codes: a = -x, -y, 1-z; b = -x, -0.5+y, 1-z)

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	Cl1	2.523(2)
Bi1	Cl2	2.468(2)
Bi1	Cl3	2.468(1)
Bi1	Cl1a	3.293(2)
Bi1	Cl2b	3.594(2)
Bi1	Cl3b	3.406(2))

Ergebnisse der Strukturbestimmung von Trichloro(1,2,4-trimethylbenzol)bismut(III) (**17**)**Parameter der numerischen Absorptionskorrektur:**

Absorptionskoeffizient:	13.85 mm ⁻¹
Minimale und Maximale Transmission:	0.0063; 0.0382
R(int) vor bzw. nach der Korrektur:	22.76; 20.20

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	0.23798(13)	-0.00233(7)	0.43309(4)	0.0630(3)
Cl1	-0.0625(10)	0.1413(6)	0.4364(3)	0.0793(17)
Cl2	0.3879(11)	0.1612(7)	0.5223(4)	0.095(2)
Cl3	0.3637(15)	0.1545(8)	0.3487(4)	0.0125(3)
C1	0.1913(9)	-0.3632(6)	0.3898(3)	0.050
C2	0.2920(9)	-0.3041(8)	0.3398(3)	0.050
H21	0.4135	-0.3345	0.3349	0.060
C3	0.2111(11)	-0.1995(9)	0.2970(4)	0.050
C4	0.0294(11)	-0.1541(9)	0.3043(4)	0.050
C5	-0.0713(9)	-0.2132(10)	0.3544(4)	0.050
H51	-0.1928	-0.1828	0.3593	0.060
C6	0.0096(9)	-0.3178(8)	0.3971(3)	0.050
H61	-0.0577	-0.3573	0.4306	0.060
C7	0.2746(18)	-0.4807(13)	0.4358(7)	0.100
H71	0.4081	-0.4776	0.4363	0.150
H72	0.2309	-0.5735	0.4201	0.150
H73	0.2376	-0.4653	0.4805	0.150
C8	0.3187(17)	-0.1362(18)	0.2412(7)	0.100
H81	0.4320	-0.0930	0.2601	0.150
H82	0.2440	-0.0640	0.2175	0.150
H83	0.3480	-0.2116	0.2107	0.150

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
C9	-0.0496(19)	-0.0253(14)	0.2642(8)	0.100
H91	-0.1826	-0.0229	0.2660	0.150
H92	-0.0193	-0.0343	0.2184	0.150
H93	0.0033	0.0623	0.2829	0.150

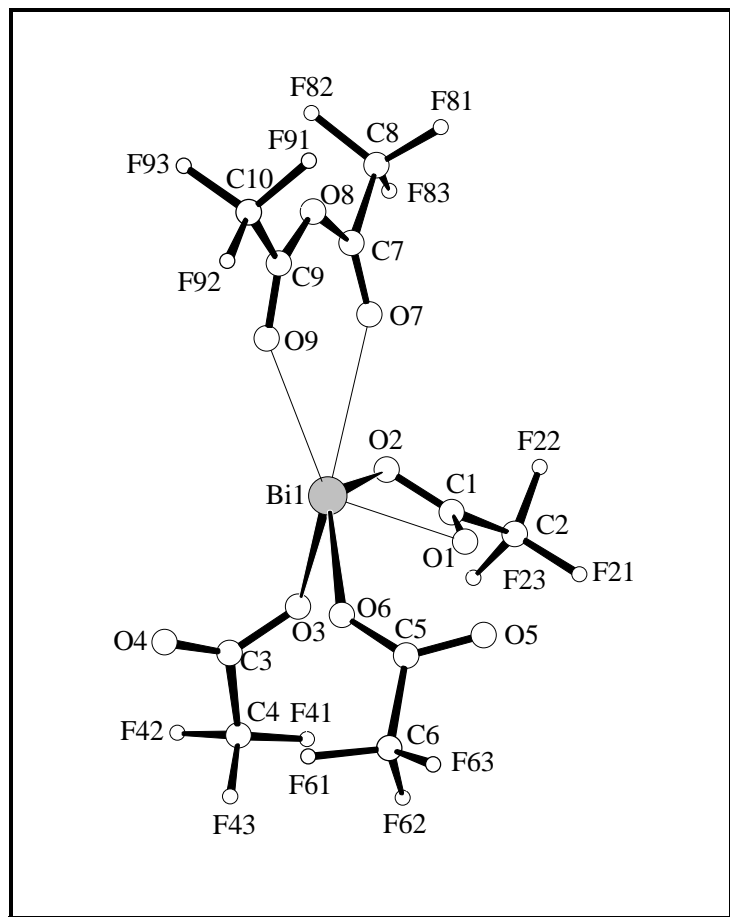
 U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0814(7)	0.0408(6)	0.0682(6)	-0.0041(3)	0.0142(4)	-0.0057(4)
Cl1	0.104(4)	0.055(3)	0.081(3)	0.005(3)	0.020(3)	0.008(3)
Cl2	0.095(5)	0.063(3)	0.128(5)	-0.040(3)	0.011(4)	-0.002(3)
Cl3	0.183(8)	0.085(4)	0.113(5)	0.016(4)	0.064(5)	-0.029(5)

Ausgewählte Abstände [\AA] (Symmetrie-Codes: a = -x, -y, 1-z; b = 1-x, -y, 1-z)

Atom 1	Atom 2	Abstand [\AA]
Bi1	Cl1	2.532(5)
Bi1	Cl2	2.524(5)
Bi1	Cl3	2.451(6)
Bi1	Cl1a	3.249(5)
Bi1	Cl2b	3.127(6)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von *catena*-Poly[tris(μ -trifluoracetato- κ^2O : κ^2O' ; $\kappa O, \kappa O'$: κO)bismut-trifluoressigsäureanhydrid- $\kappa O, \kappa O'$] (**22**)



Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
Bi1	0.04112(7)	1.2401(9)	0.95863(5)	0.0329(2)
C1	0.727(2)	1.011(2)	0.9871(17)	0.040(4)
O1	0.8788(14)	0.9874(19)	1.0234(11)	0.037(3)
O2	0.6826(16)	1.1266(19)	0.9358(11)	0.044(4)
C2	0.6162(10)	0.8965(12)	1.0181(8)	0.053(4)
F21	0.6854(12)	0.7799(14)	1.0660(9)	0.076(5)
F22	0.5174(15)	0.851(2)	0.9382(9)	0.107(6)
F23	0.5458(17)	0.9699(14)	1.0751(13)	0.112(7)
C3	0.877(3)	1.415(3)	1.1521(14)	0.058(5)
O3	0.8550(16)	1.290(2)	1.0955(11)	0.054(4)
O4	0.935(2)	1.537(3)	1.1345(15)	0.070(5)
C4	0.8270(15)	1.4005(15)	1.2512(8)	0.074(5)
F41	0.759(2)	1.2747(16)	1.2624(12)	0.150(8)
F42	0.735(3)	1.5131(18)	1.252(2)	0.222(15)
F43	0.9483(19)	1.416(3)	1.3240(12)	0.212(15)
O8	0.8677(15)	1.258(3)	0.6149(10)	0.062(4)
O7	0.766(2)	1.162(3)	0.7436(13)	0.080(6)
O9	1.0247(19)	1.347(2)	0.7621(12)	0.065(5)
C7	0.752(2)	1.191(3)	0.6564(13)	0.055(7)

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C8	0.6156(12)	1.1483(16)	0.5674(9)	0.096(7)
F81	0.649(2)	1.0299(19)	0.5213(16)	0.135(8)
F82	0.581(2)	1.2597(19)	0.5046(17)	0.213(11)
F83	0.4995(19)	1.118(3)	0.6043(14)	0.204(15)
C9	1.004(2)	1.327(3)	0.6734(14)	0.052(6)
C10	1.1093(13)	1.3776(14)	0.6056(9)	0.065(5)
F91	1.1325(18)	1.2723(17)	0.5454(11)	0.111(6)
F92	1.2395(18)	1.419(3)	0.6634(12)	0.135(9)
F93	1.045(2)	1.4931(18)	0.5539(16)	0.142(9)
C5	1.227(2)	1.0948(19)	1.1475(11)	0.043(4)
O5	1.2233(16)	0.9536(18)	1.1181(13)	0.044(4)
O6	1.1549(16)	1.211(2)	1.0943(12)	0.055(5)
C6	1.3283(13)	1.1321(13)	1.2534(8)	0.057(4)
F61	1.367(2)	1.2740(13)	1.2596(16)	0.184(10)
F62	1.251(2)	1.102(3)	1.3192(14)	0.204(13)
F63	1.451(2)	1.049(2)	1.2707(16)	0.207(14)

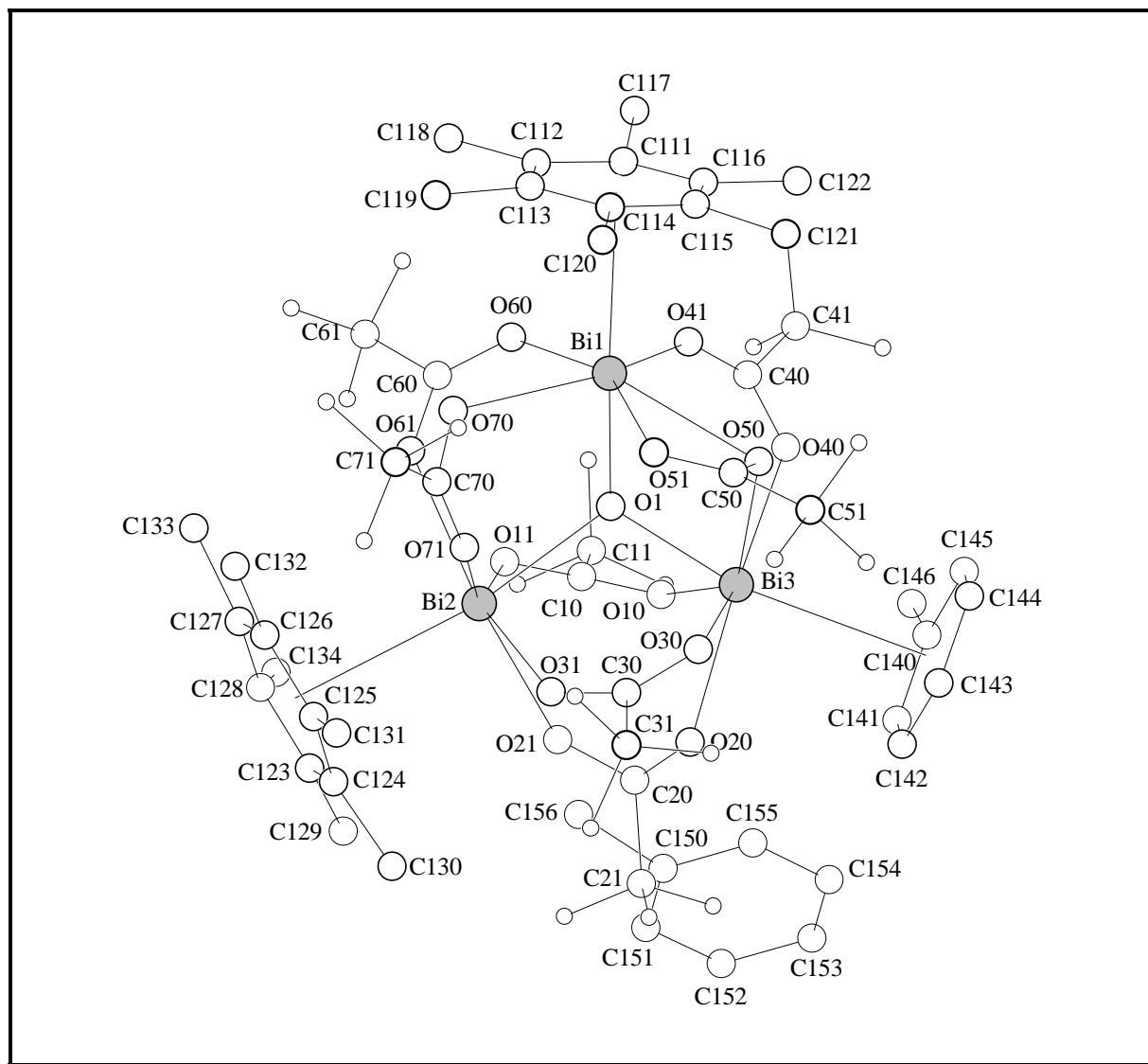
U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0314(3)	0.0327(3)	0.0343(3)	0.0015(10)	0.0077(2)	-0.0050(9)
C1	0.039(7)	0.034(7)	0.047(7)	0.002(6)	0.012(6)	-0.010(6)
O1	0.028(6)	0.040(6)	0.043(7)	0.002(6)	0.012(5)	-0.001(5)
O2	0.049(6)	0.043(7)	0.041(7)	0.011(6)	0.015(6)	0.018(6)
C2	0.050(7)	0.051(7)	0.058(7)	0.003(5)	0.012(5)	-0.001(6)
F21	0.065(7)	0.072(10)	0.096(10)	0.046(9)	0.027(6)	-0.005(6)
F22	0.074(10)	0.124(16)	0.099(10)	0.028(8)	-0.022(7)	-0.063(10)
F23	0.115(15)	0.066(9)	0.206(18)	-0.019(11)	0.134(15)	-0.035(8)
C3	0.058(8)	0.064(8)	0.056(8)	-0.003(7)	0.019(7)	0.006(7)
O3	0.058(7)	0.066(9)	0.046(7)	0.001(6)	0.026(6)	0.002(6)
O4	0.08325(9)	0.075(9)	0.063(9)	0.012(7)	0.043(7)	-0.008(7)
C4	0.076(8)	0.080(7)	0.068(8)	-0.001(7)	0.021(6)	-0.004(6)
F41	0.258(20)	0.144(14)	0.085(11)	0.02(16)	0.111(13)	-0.085(16)
F42	0.288(28)	0.181(18)	0.269(39)	0.031(29)	0.203(26)	0.119(21)
F43	0.139(15)	0.046(45)	0.031(10)	0.032(19)	0.009(8)	-0.108(18)
O8	0.064(8)	0.078(13)	0.043(8)	0.005(17)	0.013(6)	-0.005(17)
O7	0.079(12)	0.108(16)	0.055(12)	-0.032(12)	0.022(10)	-0.012(12)
O9	0.066(8)	0.084(9)	0.044(8)	-0.013(7)	0.014(6)	-0.002(7)
C7	0.054(9)	0.055(10)	0.053(10)	-0.009(8)	0.008(8)	0.011(7)

Fortsetzung

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
C8	0.095(11)	0.100(10)	0.088(11)	-0.007(8)	0.016(8)	0.004(9)
F81	0.102(14)	0.157(15)	0.137(21)	-0.078(15)	0.013(12)	-0.015(14)
F82	0.191(18)	0.0198(23)	0.166(20)	0.066(17)	-0.116(16)	0.044(30)
F83	0.054(10)	0.441(48)	0.112(17)	-0.068(19)	0.014(9)	-0.013(17)
C9	0.060(9)	0.053(9)	0.044(9)	-0.005(8)	0.011(8)	0.007(8)
C10	0.071(8)	0.070(8)	0.062(9)	-0.002(6)	0.033(7)	-0.0002(74)
F91	0.124(11)	0.135(16)	0.095(11)	-0.036(12)	0.071(9)	0.008(14)
F92	0.106(12)	0.225(27)	0.078(14)	-0.015(13)	0.029(9)	-0.069(14)
F93	0.182(20)	0.112(14)	0.146(23)	0.064(15)	0.066(15)	0.034(14)
C5	0.040(7)	0.041(7)	0.049(8)	-0.001(7)	0.012(6)	-0.010(6)
O5	0.036(6)	0.038(7)	0.055(8)	-0.011(6)	0.006(6)	-0.001(5)
O6	0.051(6)	0.052(11)	0.051(7)	-0.0004(7)	-0.006(6)	0.007(6)
C6	0.055(7)	0.058(7)	0.057(8)	-0.005(7)	0.011(6)	-0.007(6)
F61	0.280(22)	0.091(11)	0.109(14)	0.005(15)	-0.089(15)	-0.098(15)
F62	0.183(17)	0.381(37)	0.060(12)	-0.058(20)	0.056(12)	-0.161(22)
F63	0.139(15)	0.287(29)	0.127(18)	-0.086(23)	-0.097(12)	0.135(19)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von μ_3 -Oxo-heptakis(μ -trifluoracetato- $1\kappa^2O:2\kappa^2O'$; $2\kappa^3O:3\kappa^3O'$; $1\kappa O:3\kappa O'$; $2\kappa O,\kappa O':3\kappa O'$)tribismut-1,2-bis(η^6 -hexamethylbenzol)-3-(η^6 -toluol)-Toluol (**24**)



Die Wasserstoffatome sind zur besseren Übersichtlichkeit nicht dargestellt. Ein Fluoratom wird vom Kohlenstoffatom C121 verdeckt.

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	0.2556(2)	0.46930(18)	0.76113(16)	0.0411(9)
Bi2	0.3007(2)	0.19794(18)	0.80424(16)	0.0414(9)
Bi3	0.1412(2)	0.29707(18)	0.63534(16)	0.0418(9)
O1	0.216(3)	0.333(3)	0.741(2)	0.040
O10	0.035(3)	0.225(2)	0.7484(7)	0.060
O11	0.1238(9)	0.205(3)	0.8646(11)	0.060
C10	0.0460(7)	0.207(3)	0.8214(6)	0.060
C11	-0.0581(9)	0.209(2)	0.8669(12)	0.060
F11	-0.0542(12)	0.143(3)	0.9242(17)	0.18(3)
F12	-0.1324(10)	0.193(3)	0.8177(13)	0.079(14)
F13	-0.0793(14)	0.291(2)	0.8990(19)	0.16(2)
O20	0.183(3)	0.1360(9)	0.6180(11)	0.060
O21	0.2099(16)	0.082(2)	0.7333(9)	0.060
C20	0.172(2)	0.0701(6)	0.6674(7)	0.060
C21	0.1775(19)	-0.0245(8)	0.6308(12)	0.06
F21	0.190(3)	-0.0900(8)	0.6876(12)	0.075(13)
F22	0.258(2)	-0.0323(10)	0.5783(17)	0.100(16)
F23	0.090(2)	-0.0342(10)	0.5944(17)	0.057(11)
O30	0.3206(11)	0.2637(12)	0.5755(17)	0.060
O31	0.390(4)	0.1702(15)	0.6727(7)	0.060
C30	0.384(9)	0.2056(15)	0.6036(7)	0.060

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C31	0.4832(11)	0.1806(16)	0.5501(11)	0.060
F31	0.4638(13)	0.208(2)	0.4758(11)	0.056(11)
F32	0.5056(17)	0.0892(16)	0.5533(16)	0.13(2)
F33	0.5640(12)	0.222(2)	0.5743(14)	0.14(2)
O40	0.008(4)	0.4183(11)	0.6817(9)	0.060
O41	0.0822(8)	0.4929(18)	0.7670(17)	0.060
C40	-0.0020(7)	0.4683(13)	0.7420(11)	0.060
C41	-0.1125(9)	0.5105(14)	0.7569(14)	0.060
F41	-0.1102(9)	0.5944(15)	0.786(2)	0.122(19)
F42	-0.1629(10)	0.4568(16)	0.8086(17)	0.057(11)
F43	-0.1615(11)	0.517(2)	0.6888(14)	0.106(17)
O50	0.2300(7)	0.450(3)	0.6071(19)	0.060
O51	0.3908(19)	0.450(3)	0.6397(9)	0.060
C50	0.3251(9)	0.453(4)	0.5866(5)	0.060
C51	0.3441(18)	0.4578(14)	0.4975(5)	0.060
F51	0.4382(19)	0.4172(19)	0.4785(5)	0.047(10)
F52	0.339(2)	0.5462(14)	0.4725(5)	0.079(14)
F53	0.272(2)	0.415(2)	0.4628(5)	0.064(12)
O60	0.198(3)	0.4422(10)	0.8866(11)	0.060
O61	0.2759(14)	0.3064(10)	0.915(2)	0.060
C60	0.218(2)	0.3766(12)	0.9361(5)	0.060

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C61	0.1911(18)	0.3749(17)	1.0244(6)	0.060
F61	0.155(3)	0.2938(18)	1.0460(7)	0.103(17)
F62	0.118(2)	0.4431(19)	1.0639(6)	0.066(12)
F63	0.2761(19)	0.386(2)	1.0639(6)	0.089(15)
O70	0.4271(11)	0.4034(11)	0.8228(8)	0.060
O71	0.4394(11)	0.2809(8)	0.7722(9)	0.060
C70	0.4930(6)	0.3451(7)	0.7938(5)	0.060
C71	0.6038(8)	0.3725(14)	0.7869(12)	0.060
F71	0.6266(10)	0.403(2)	0.8572(13)	0.092(15)
F72	0.6138(9)	0.439(2)	0.7316(16)	0.116(18)
F73	0.6688(8)	0.2992(15)	0.769(2)	0.098(16)
C111	0.1859(2)	0.6630(11)	0.8309(2)	0.050
C112	0.2781(3)	0.6435(14)	0.8716(3)	0.050
C113	0.3751(3)	0.6424(17)	0.8301(3)	0.050
C114	0.3799(3)	0.6609(18)	0.07479(3)	0.050
C115	0.2877(4)	0.6804(16)	0.7072(3)	0.050
C116	0.1907(3)	0.6815(13)	0.7487(3)	0.050
C117	0.0830(6)	0.688(3)	0.8786(5)	0.070
H11A	0.0462	0.6325	0.882	0.105
H11B	0.0400	0.7333	0.8488	0.105
H11C	0.0980	0.7130	0.9290	0.105

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C118	0.2732(9)	0.623(2)	0.9614(4)	0.070
H11D	0.2801	0.5564	0.9713	0.105
H11E	0.2069	0.6483	0.9841	0.105
H11F	0.3294	0.6506	0.9856	0.105
C119	0.4755(5)	0.617(3)	0.8743(7)	0.070
H11G	0.4971	0.5524	0.8680	0.105
H11H	0.4630	0.6298	0.9302	0.105
H11I	0.5300	0.6544	0.8525	0.105
C120	0.4857(5)	0.655(4)	0.7020(6)	0.070
H12A	0.5401	0.6659	0.7376	0.105
H12B	0.4845	0.7013	0.6593	0.105
H12C	0.4994	0.5939	0.6802	0.105
C121	0.2926(9)	0.699(2)	0.6171(4)	0.105
H12D	0.2515	0.6569	0.5917	0.105
H12E	0.3644	0.6911	0.5971	0.105
H12F	0.2651	0.7625	0.6057	0.105
C122	0.0896(5)	0.700(3)	0.7040(6)	0.070
H12G	0.0964	0.7505	0.6660	0.105
H12H	0.0320	0.7150	0.7415	0.105
H12I	0.0765	0.6444	0.6763	0.105
C123	0.3688(3)	-0.0235(3)	0.8901(3)	0.050

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C124	0.4446(4)	-0.055(5)	0.8304(3)	0.050
C125	0.5115(7)	0.0646(7)	0.8398(4)	0.050
C126	0.5025(8)	0.1167(7)	0.9087(5)	0.050
C127	0.4267(7)	0.0987(6)	0.9684(4)	0.050
C128	0.3598(4)	0.0286(4)	0.9591(3)	0.050
C129	0.2844(6)	-0.0892(6)	0.8771(6)	0.070
H12J	0.2163	-0.0560	0.8832	0.105
H12K	0.2900	-0.1401	0.9158	0.105
H12L	0.2937	-0.1132	0.8240	0.105
C130	0.4487(12)	-0.0576(8)	0.7525(5)	0.070
H13A	0.4544	-0.0141	0.7080	0.105
H13B	0.3855	-0.0891	0.7491	0.105
H13C	0.5086	-0.1027	0.7512	0.105
C131	0.5973(7)	0.0817(10)	0.7761(6)	0.070
H13D	0.6018	0.1477	0.7678	0.105
H13E	0.5807	0.0549	0.7268	0.105
H13F	0.6643	0.0533	0.7934	0.105
C132	0.5802(7)	0.1890(7)	0.9213(8)	0.070
H13G	0.5484	0.2358	0.9564	0.105
H13H	0.5994	0.2177	0.8707	0.105
H13I	0.6420	0.1590	0.9448	0.105

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C133	0.4086(13)	0.1627(7)	1.0393(6)	0.070
H13J	0.4653	0.1508	1.0750	0.105
H13K	3434	0.1509	1.0672	0.105
H13L	0.4058	0.2266	1.0204	0.105
C134	0.2526	0.0222(9)	0.9925(8)	0.070
H13M	0.2415	0.0607	1.0386	0.105
H13N	0.2428	-0.0415	1.0081	0.105
H13O	0.2032	0.0433	0.9529	0.105
C140	-0.0943(6)	0.2806(10)	0.5463(7)	0.050
C141	-0.0353(12)	0.1984(12)	0.5261(11)	0.050
H141	-0.0552	0.1413	0.5468	0.075
C142	0.0535(14)	0.2015(19)	0.4750(15)	0.050
H142	0.0929	0.1464	0.4615	0.075
C143	0.0832(16)	0.287(2)	0.441(16)	0.050
H143	0.1426	0.2889	0.4098	0.075
C144	0.0242(18)	0.3691(19)	0.4642(14)	0.050
H144	0.0441	0.4262	0.4435	0.075
C145	-0.0646(14)	0.3660(12)	0.5154(11)	0.050
H145	-0.1040	0.4210	0.5289	0.075
C146	-0.1875(10)	0.2776(14)	0.6061(11)	0.070
H14A	-0.2162	0.2180	0.6044	0.105

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
H14B	-0.2405	0.3262	0.5926	0.105
H14C	-0.1648	0.2866	0.6590	0.105
C150	-0.1265(6)	-0.0780(10)	0.7459(7)	0.050
C151	-0.1791(14)	-0.1567(12)	0.7675(11)	0.050
H151	-0.1564	-0.1955	0.8099	0.075
C152	-0.2655(18)	-0.177(2)	0.7255(18)	0.050
H152	-0.3006	-0.2299	0.7400	0.075
C153	-0.2993(18)	-0.119(2)	0.6620(18)	0.050
H153	-0.3571	-0.1330	0.6340	0.075
C154	-0.2468(19)	-0.041(2)	0.6405(14)	0.050
H154	-0.2694	-0.0017	0.5980	0.075
C155	-0.1604(15)	-0.0200(13)	0.6824(9)	0.050
H155	-0.1252	0.0326	0.6679	0.075
C156	-0.0454(11)	-0.0462(15)	0.8008(10)	0.070
H15A	-0.0619	0.0186	0.8123	0.105
H15B	0.0233	-0.0541	0.7749	0.105
H15C	-0.465	-0.0828	0.8499	0.105

U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.033(2)	0.047(2)	0.046(2)	-0.020(1)	-0.003(2)	-0.013(2)
Bi2	0.033(2)	0.052(2)	0.043(2)	-0.015(1)	0.001(2)	-0.017(2)
Bi3	0.029(2)	0.050(2)	0.048(2)	-0.022(1)	-0.0013(2)	-0.010(2)

Ausgewählte Winkel [°]

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O1	Bi1	O41	80.3(13)
O1	Bi1	O50	70.4(13)
O1	Bi1	O51	87.7(14)
O1	Bi1	O60	84.9(12)
O1	Bi1	O70	90.3(12)
O1	Bi1	COR1	173.9(12)
O41	Bi1	O50	83.6(7)
O50	Bi1	O51	48.3(3)
O51	Bi1	O70	75.3(5)
O70	Bi1	O60	79.8(9)
O60	Bi1	O41	71.6(12)
O1	Bi2	O11	76.7(13)
O1	Bi2	O21	96.5(11)
O1	Bi2	O31	85.7(12)
O1	Bi2	O61	77.9(11)
O1	Bi2	O71	79.3(11)
O1	Bi2	COR2	169.19(10)
O11	Bi2	O21	74.8(9)
O21	Bi2	O31	70.6(10)
O31	Bi2	O71	63.2(9)
O71	Bi2	O61	82.6(6)
O61	Bi2	O11	67.4(8)

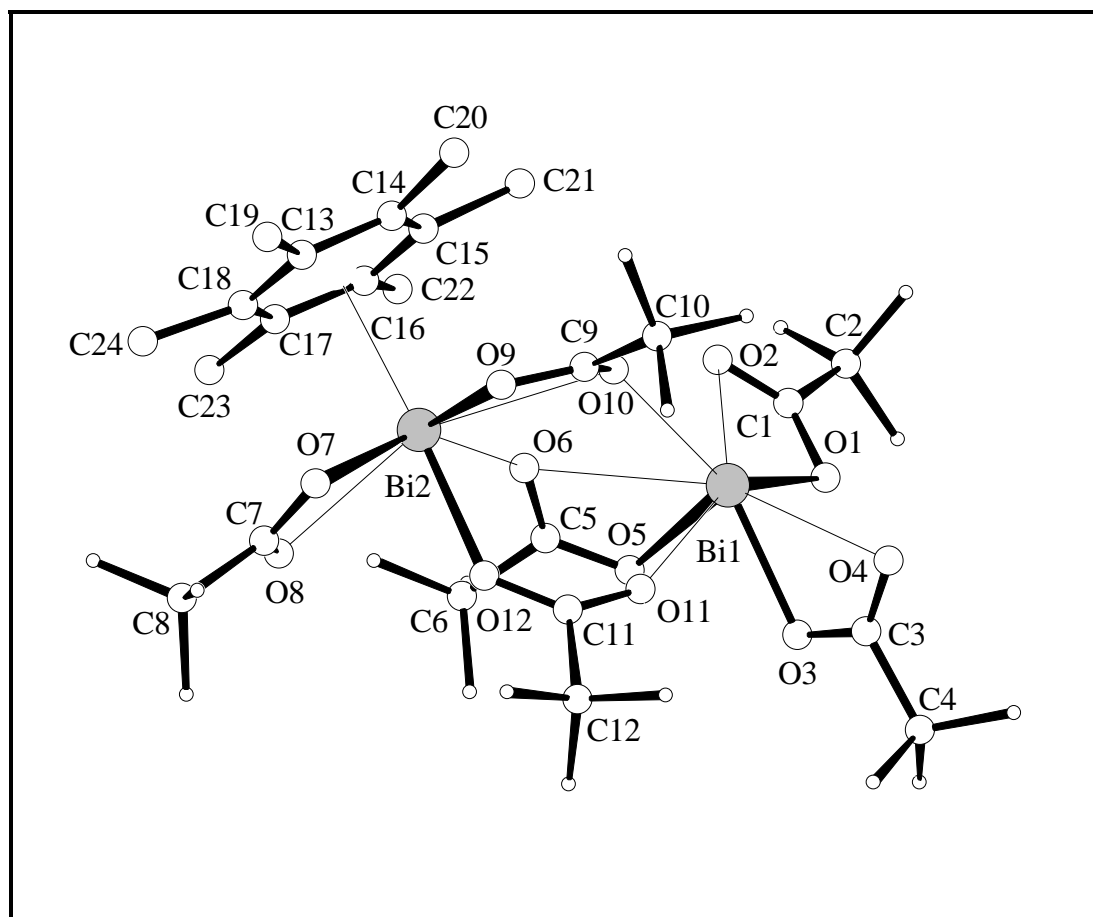
Fortsetzung

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O1	Bi3	O10	75.6(13)
O1	Bi3	O20	106.7(13)
O1	Bi3	O30	86.6(13)
O1	Bi3	O40	82.1(13)
O1	Bi3	O50	71.2(13)
O1	Bi3	COR3	166.8(10)
O10	Bi3	O20	77.8(10)
O20	Bi3	O30	67.8(9)
O30	Bi3	O50	69.6(7)
O50	Bi3	O40	76.4(10)
O40	Bi3	O10	73.0(10)

Ausgewählte Abstände [Å]

Atom 1	Atom 2	Abstand [Å]
Bi1	C111	3.099(18)
Bi1	C112	3.20(2)
Bi1	C113	3.29(2)
Bi1	C114	3.28(2)
Bi1	C115	3.19(2)
Bi1	C116	3.09(2)
Bi2	C123	3.505(13)
Bi2	C124	3.347(12)
Bi2	C125	3.236(14)
Bi2	C126	3.290(14)
Bi2	C127	3.451(12)
Bi2	C128	3.556(11)
Bi3	C140	3.443(11)
Bi3	C141	3.39(2)
Bi3	C142	3.33(3)
Bi3	C143	3.32(3)
Bi3	C144	3.38(3)
Bi3	C145	3.44(2)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von [Oktakis(μ -trifluoracetato-1 κ O, κ O':2 κ O';
1 κ O:2 κ O, κ O'; 1 κ O:2 κ O';2 κ O, κ O':3 κ O'; 2 κ O:3 κ O, κ O';3 κ O, κ O':4 κ O'; 3 κ O:4 κ O, κ O';
3 κ O:4O')-tetrakis(trifluoracetato-1 κ O, κ O', 2 κ O, κ O', 3 κ O, κ O',4 κ O, κ O')]
tetrabismut-1,4-bis(η^6 -hexamethylbenzol) (**25**)



Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	U_{eq}
Bi1	0.39160(2)	0.12664(2)	0.024512(18)	0.04428(19)
Bi2	0.18323(2)	0.31006(3)	-0.122906(19)	0.04831(10)
O1	0.4934(4)	0.1289(5)	0.1192(3)	0.0561(16)
O2	0.4972(5)	0.2760(5)	0.0730(4)	0.072(2)
O3	0.3442(4)	-0.0043(4)	0.0844(3)	0.0569(16)
O4	0.4330(5)	-0.0761(5)	0.0133(4)	0.0682(19)
O5	0.2906(4)	0.1937(4)	0.0933(3)	0.0530(15)
O6	0.2691(5)	0.2932(5)	0.0050(4)	0.0635(18)
O7	0.0504(4)	0.2922(5)	-0.1956(4)	0.0633(18)
O8	0.0101(5)	0.3455(6)	-0.0972(5)	0.085(2)
O9	0.2399(5)	0.2130(5)	-0.2033(4)	0.0679(19)
O10	0.3538(5)	0.2011(6)	-0.1182(4)	0.074(2)
O11	0.2367(5)	0.0675(5)	-0.0341(4)	0.081(2)
O12	0.1263(5)	0.1623(6)	-0.0905(5)	0.091(3)
C1	0.5259(7)	0.2154(7)	0.1137(6)	0.060(3)
C2	0.6108(4)	0.2440(5)	0.1684(3)	0.091(4)
F21	0.6950(4)	0.2307(9)	0.1417(4)	0.222(7)
F22	0.6079(6)	0.1855(5)	0.2238(4)	0.166(5)
F23	0.6022(5)	0.3402(4)	0.1865(4)	0.145(4)
C3	0.3810(6)	-0.0783(7)	0.0592(5)	0.050(2)

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C4	0.3519(3)	-0.1793(3)	0.0879(3)	0.074(3)
F41	0.4226(4)	-0.2461(3)	0.0824(4)	0.148(4)
F42	0.2708(4)	-0.2117(4)	0.0524(4)	0.144(4)
F43	0.3368(5)	-0.1686(3)	0.1540(3)	0.121(3)
C5	0.2489(7)	0.2627(7)	0.0600(6)	0.059(2)
C6	0.1636(4)	0.3115(5)	0.0925(4)	0.082(3)
F61	0.1177(4)	0.3750(5)	0.0475(4)	0.098(4)
F62	0.1969(4)	0.3617(5)	0.1491(4)	0.205(9)
F63	0.1023(4)	0.2401(5)	0.1090(4)	0.183(8)
F64	0.1602(4)	0.2762(5)	0.1562(4)	0.098(4)
F65	0.0810(4)	0.2895(5)	0.0546(4)	0.205(9)
F66	0.1757(4)	0.4111(5)	0.0947(4)	0.183(8)
C7	-0.0111(7)	0.3194(9)	-0.1563(8)	0.078(3)
C8	-0.1179(3)	0.3151(5)	-0.1878(4)	0.116(3)
F81	-0.1467(3)	0.2194(5)	-0.1931(4)	0.123(3)
F82	-0.1253(3)	0.3573(5)	-0.2502(4)	0.136(3)
F83	-0.1253(3)	0.3651(5)	-0.1472(4)	0.111(3)
F84	-0.1504(3)	0.4084(5)	-0.2006(4)	0.123(3)
F85	-0.1718(3)	0.2705(5)	-0.1435(4)	0.136(3)
F86	-0.1235(3)	0.2628(5)	-0.2464(4)	0.111(3)
C9	0.3179(7)	0.1799(7)	-0.1767(6)	0.061(3)

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C10	0.3705(4)	0.1089(4)	-0.2214(3)	0.090(4)
F101	0.4538(5)	0.0798(6)	-0.1872(4)	0.155(4)
F102	0.3886(6)	0.1560(5)	-0.2792(4)	0.155(4)
F103	0.3153(5)	0.0283(5)	-0.2371(5)	0.193(6)
C11	0.1627(8)	0.0835(8)	-0.0674(6)	0.070(3)
C12	0.0957(6)	0.0101(5)	-0.0848(5)	0.1084)
F121	0.0033(6)	0.0166(5)	0.0826(5)	0.157(6)
F122	0.1181(6)	-0.0828(5)	-0.0388(5)	0.193(8)
F123	0.1087(6)	-0.0436(5)	-0,1477(5)	0.234(10)
F124	0.1501(6)	-0.0898(5)	-0.0968(5)	0.157(6)
F125	0.353(6)	0.0097(5)	-0.1406(5)	0.193(8)
F126	0.0447(6)	-0.0296(5)	-0.0317(5)	0.234(10)
C13	0.2089(6)	0.4763(6)	-0.2126(5)	0.046(2)
C14	0.3045(6)	0.4513(6)	-0.1892(5)	0.046(2)
C15	0.3390(6)	0.4698(6)	-0.1215(5)	0.050(2)
C16	0.2783(6)	0.5127(6)	-0.0755(5)	0.054(2)
C17	0.1840(6)	0.5383(7)	-0.0992(6)	0.059(3)
C18	0.1497(6)	0.5205(7)	-0.1664(5)	0.053(2)
C19	0.1730(8)	0.4600(9)	-0.2854(6)	0.074(3)
H191	0.1057	0,4456	-0.2887	0.111
H192	0.2065	0.4049	-0.3032	0.111
H193	0.1838	0.5188	-0.3112	0.111

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C20	0.3711(7)	0.4121(8)	-0.2400(6)	0.073(3)
H201	0.4072	0.4663	-0.2563	0.109
H202	0.3338	0.3814	-0.2776	0.109
H203	0.4142	0.3640	-0.2180	0.109
C21	0.4423(5)	0.4460(8)	-0.0969(5)	0.079(3)
H211	0.4728	0.4153	-0.1331	0.118
H212	0.4440	0.4012	-0.0589	0.118
H213	0.4754	0.5062	-0.0832	0.118
C22	0.3188(5)	0.5357(8)	-0.0035(5)	0.084(4)
H221	0.3614	0.5915	-0.0037	0.126
H222	0.3532	0.4788	0.0155	0.126
H223	0.2675	0.512	0.0236	0.126
C23	0.1215(9)	0.5885(10)	-0.0512(7)	0.093(4)
H231	0.1414	0.5685	-0.0053	0.139
H232	0.0560	0.5695	-0.0626	0.139
H233	0.1274	0.6594	-0.0551	0.139
C24	0.0483(7)	0.5536(9)	-0.1934(7)	0.082(4)
H241	0.0480	0.6246	-0.1982	0.123
H242	0.0045	0.5336	-0.1621	0.123
H243	0.0321	0.5233	-0.2369	0.123

U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0460(2)	0.0440(2)	0.0437(2)	0.0032(2)	0.0087(1)	0.0093(1)
Bi2	0.0436(2)	0.0556(2)	0.0455(2)	0.0057(2)	0.0023(1)	0.0040(1)
O1	0.060(3)	0.057(4)	0.054(5)	0.007(3)	0.001(3)	-0.002(3)
O2	0.088(5)	0.054(4)	0.072(6)	0.015(4)	0.002(4)	0.003(9)
O3	0.065(4)	0.050(3)	0.057(5)	0.005(3)	0.012(3)	0.010(3)
O4	0.060(4)	0.075(4)	0.073(5)	0.004(4)	0.027(4)	0.005(3)
O5	0.054(3)	0.065(4)	0.042(4)	0.008(3)	0.016(3)	0.022(3)
O6	0.089(5)	0.057(4)	0.046(5)	0.006(3)	0.015(3)	0.018(3)
O7	0.051(4)	0.072(4)	0.065(5)	0.008(3)	0.001(3)	-0.002(3)
O8	0.068(5)	0.106(6)	0.083(7)	0.006(5)	0.017(4)	0.001(4)
O9	0.062(4)	0.070(4)	0.070(6)	-0.010(4)	0.003(3)	0.012(3)
O10	0.079(5)	0.094(5)	0.051(5)	0.007(4)	0.012(4)	0.019(4)
O11	0.072(5)	0.072(5)	0.092(6)	0.010(4)	0.004(6)	0.004(3)
O12	0.071(5)	0.074(5)	0.128(8)	0.045(5)	0.006(5)	-0.003(4)
C1	0.059(5)	0.058(6)	0.063(7)	-0.001(5)	0.003(5)	0.003(4)
C2	0.082(7)	0.094(8)	0.090(9)	0.013(7)	-0.019(6)	-0.012(7)
F21	0.070(6)	0.401(19)	0.190(13)	-0.088(12)	-0.021(6)	-0.011(8)
F22	0.218(9)	0.128(7)	0.130(8)	0.043(6)	-0.103(8)	-0.072(7)
F23	0.200(9)	0.095(5)	0.130(8)	-0.005(5)	-0.045(7)	-0.060(6)
C3	0.048(5)	0.055(6)	0.046(6)	0.002(4)	-0.001(4)	0.009(4)
C4	0.081(7)	0.063(6)	0.077(8)	0.002(6)	0.012(6)	0.006(5)

Fortsetzung

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
F41	0.161(8)	0.058(4)	0.228(12)	0.028(5)	0.041(7)	0.036(5)
F42	0.135(7)	0.0105(6)	0.180(9)	0.037(6)	-0.041(6)	-0.067(5)
F43	0.161(7)	0.103(5)	0.0103(7)	0.039(5)	0.037(5)	-0.021(5)
C5	0.059(5)	0.058(5)	0.062(6)	0.006(5)	0.009(4)	0.025(4)
C6	0.083(6)	0.083(6)	0.078(7)	0.018(6)	0.001(5)	0.044(5)
F61	0.082(6)	0.110(7)	0.105(9)	0.025(6)	0.021(6)	0.059(6)
F62	0.204(14)	0.291(20)	0.115(12)	-0.071(12)	-0.008(10)	0.182(14)
F63	0.121(9)	0.152(11)	0.295(20)	0.074(12)	0.129(12)	0.065(9)
F64	0.083(6)	0.110(7)	0.105(9)	0.025(6)	0.021(6)	0.059(6)
F65	0.204(14)	0.291(20)	0.115(12)	-0.071(12)	-0.008(10)	0.182(14)
F66	0.121(9)	0.152(11)	0.295(20)	0.074(12)	0.129(12)	0.065(9)
C7	0.040(5)	0.090(7)	0.104(8)	0.020(6)	0.006(5)	-0.004(5)
C8	0.058(4)	0.145(6)	0.126(6)	0.009(5)	0.016(5)	-0.015(4)
F81	0.058(4)	0.154(6)	0.158(7)	-0.016(5)	0.015(4)	-0.020(4)
F82	0.069(4)	0.179(6)	0.158(7)	0.013(5)	-0.002(4)	-0.011(4)
F83	0.046(4)	0.121(7)	0.165(9)	-0.019(6)	0.009(4)	0.013(4)
F84	0.058(4)	0.154(6)	0.158(7)	-0.016(5)	0.015(4)	-0.020(4)
F85	0.069(4)	0.179(6)	0.158(7)	0.013(5)	-0.002(4)	-0.011(4)
F86	0.046(4)	0.121(7)	0.165(9)	-0.019(6)	0.009(4)	0.013(4)
C9	0.066(6)	0.054(5)	0.065(8)	-0.007(5)	0.016(5)	-0.001(5)
C10	0.090(8)	0.070(7)	0.112(10)	-0.007(7)	0.016(7)	0.029(6)
F101	0.152(7)	0.175(8)	0.134(7)	-0.035(7)	0.001(6)	0.010(7)

Fortsetzung

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
F102	0.200(9)	0.160(8)	0.119(9)	0.007(6)	0.094(7)	0.061(7)
F103	0.229(10)	0.010(6)	0.256(15)	-0.096(8)	0.051(10)	-0.002(7)
C11	0.077(6)	0.055(5)	0.074(8)	-0.002(5)	-0.002(5)	-0.015(5)
C12	0.111(8)	0.096(7)	0.112(9)	-0.002(7)	-0.017(7)	-0.005(7)
F121	0.101(7)	0.163(10)	0.195(15)	0.049(9)	-0.047(8)	-0.065(7)
F122	0.198(12)	0.093(7)	0.268(20)	0.085(9)	-0.077(12)	-0.066(8)
F123	0.356(25)	0.163(13)	0.169(17)	-0.073(12)	-0.053(16)	-0.049(15)
F124	0.101(7)	0.163(10)	0.195(15)	0.049(9)	-0.047(8)	-0.065(7)
F125	0.198(12)	0.093(7)	0.268(20)	0.085(9)	-0.077(12)	-0.066(8)
F126	0.356(25)	0.163(13)	0.169(17)	-0.073(12)	-0.053(16)	-0.049(15)
C13	0.048(5)	0.042(4)	0.048(6)	0.002(4)	0.003(4)	-0.004(3)
C14	0.047(5)	0.041(4)	0.051(6)	0.001(4)	0.013(4)	0.001(4)
C15	0.034(5)	0.047(5)	0.061(7)	0.001(4)	0.001(4)	-0.002(4)
C16	0.056(5)	0.044(5)	0.060(7)	-0.007(4)	-0.003(4)	-0.004(4)
C17	0.056(5)	0.050(5)	0.073(8)	-0.005(5)	0.013(5)	0.001(4)
C18	0.043(5)	0.056(5)	0.060(7)	0.001(5)	0.005(4)	0.007(4)
C19	0.070(7)	0.094(8)	0.057(8)	0.004(6)	-0.003(6)	-0.004(6)
C20	0.065(6)	0.082(7)	0.076(9)	-0.006(6)	0.027(6)	0.004(5)
C21	0.037(5)	0.097(8)	0.100(10)	0.003(7)	-0.003(5)	0.007(5)
C22	0.079(7)	0.082(8)	0.088(20)	-0.032(7)	-0.011(6)	-0.006(6)
C23	0.092(8)	0.104(9)	0.087(10)	-0.025(8)	0.031(7)	0.028(7)
C24	0.060(6)	0.079(7)	0.104(10)	0.024(7)	-0.005(6)	0.016(5)

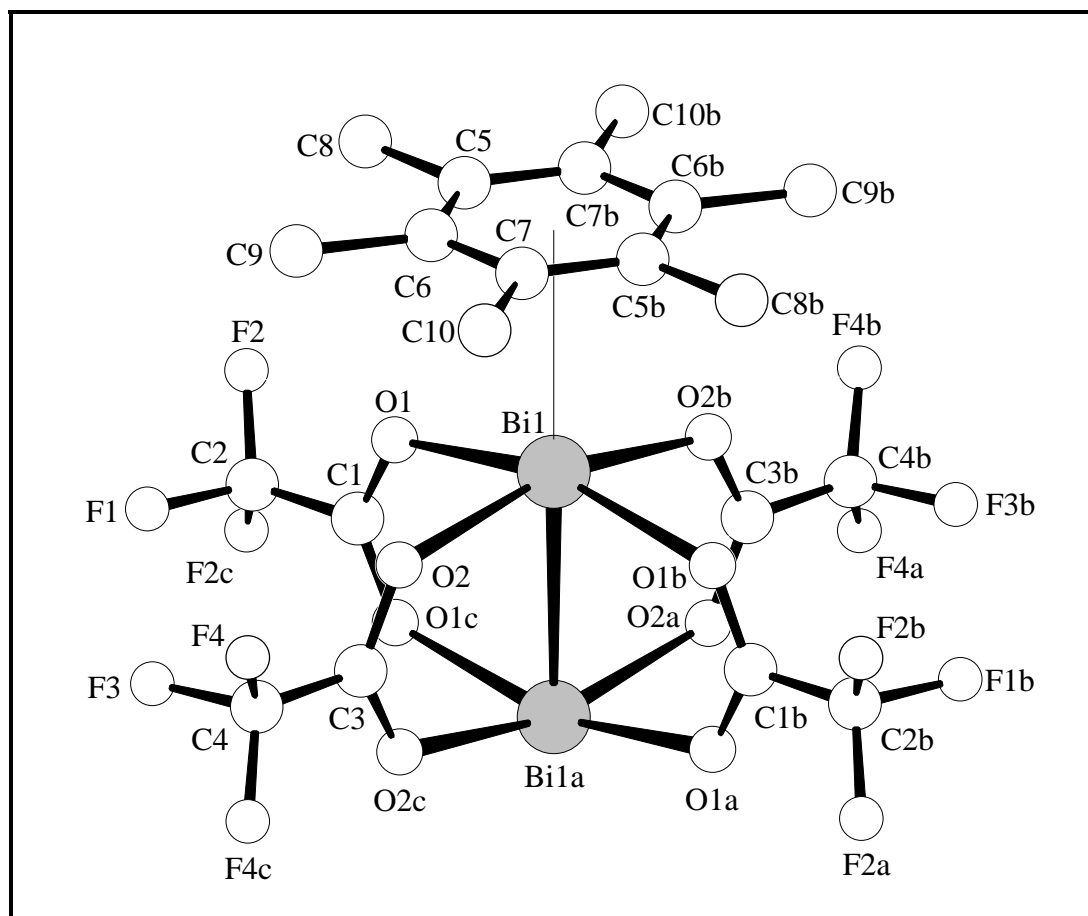
Ausgewählte Winkel [°] (Symmetrie-Code: a = 1-x, -y, -z)

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O1	Bi1	O2	52.6(2)
O1	Bi1	O3	76.7(2)
O1	Bi1	O4	87.6(2)
O1	Bi1	O4a	73.2(2)
O1	Bi1	O5	83.1(2)
O1	Bi1	O6	115.7(2)
O1	Bi1	O10	145.4(2)
O1	Bi1	O11	148.1(3)
O2	Bi1	O3	126.2(2)
O2	Bi1	O4	131.3(2)
O2	Bi1	O4a	78.3(2)
O2	Bi1	O5	80.7(2)
O2	Bi1	O6	76.0(2)
O2	Bi1	O10	97.5(2)
O3	Bi1	O4	105.6(2)
O3	Bi1	O5	76.2(2)
O3	Bi1	O10	136.1(2)
O4	Bi1	O6	152.6(2)
O12	Bi2	COR	171.7(2)
O6	Bi2	O8	100.2(3)
O8	Bi2	O7	53.5(3)
O7	Bi2	O9	79.5(3)

Fortsetzung

Atom 1	Atom 2	Atom 3	Winkel [°]
O9	Bi2	O10	50.4(2)
O10	Bi2	O6	67.8(2)
O12	Bi2	O6	78.4(3)
O12	Bi2	O8	74.9(3)
O12	Bi2	O7	78.0(3)
O12	Bi2	O9	81.3(3)
O12	Bi2	O10	81.7(3)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von *catena*-Poly[tetrakis(μ -trifluoracetato- $\kappa O, \kappa O'$)dibismut(*Bi-Bi*)- μ - η^6 -hexamethylbenzol (27)



(Symmetrie-Codes: a = -x, 1-y, -z; b = -x, y, -z; c = x, 1-y, z)

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	$U_{\text{(eq)}}$
Bi1	0.0000	0.33726(5)	0.0000	0.05076(19)
O1	0.0526(4)	0.03782(9)	-0.2022(9)	0.083(2)
C1	0.0667(6)	0.5000	-0.2416(13)	0.065(3)
C2	0.1051(8)	0.5000	-0.3535(17)	0.110(6)
O2	0.1164(3)	0.3758(8)	0.1809(8)	0.0763(18)
C3	0.1437(5)	0.5000	0.2155(13)	0.062(3)
C4	0.2182(8)	0.5000	0.3152(17)	0.102(6)
C5	0.0283(6)	0.0000	-0.1211(10)	0.052(3)
C6	0.0736(4)	0.0000	0.0340(11)	0.061(3)
C7	0.0442(6)	0.0000	0.1558(9)	0.057(3)
C8	0.0601(12)	0.0000	-0.253(2)	0.111(7)
H81	0.1109	0.0000	-0.2087	0.167
H82	0.0447	0.0866	-0.3160	0.167
H83	0.0447	-0.0866	-0.3160	0.167
C9	0.1534(5)	0.0000	0.070(3)	0.106(6)
H91	0.1764	0.0000	0.1819	0.160
H92	0.1672	0.0866	0.0262	0.160
H93	0.01672	-0.0866	0.0262	0.160
C10	0.0942(11)	0.0000	0.3231(14)	0.120(7)
H101	0.0672	0.0000	0.3935	0.179
H102	0.1236	0.0866	0.3410	0.179
H103	0.1236	-0.0866	0.3410	0.179

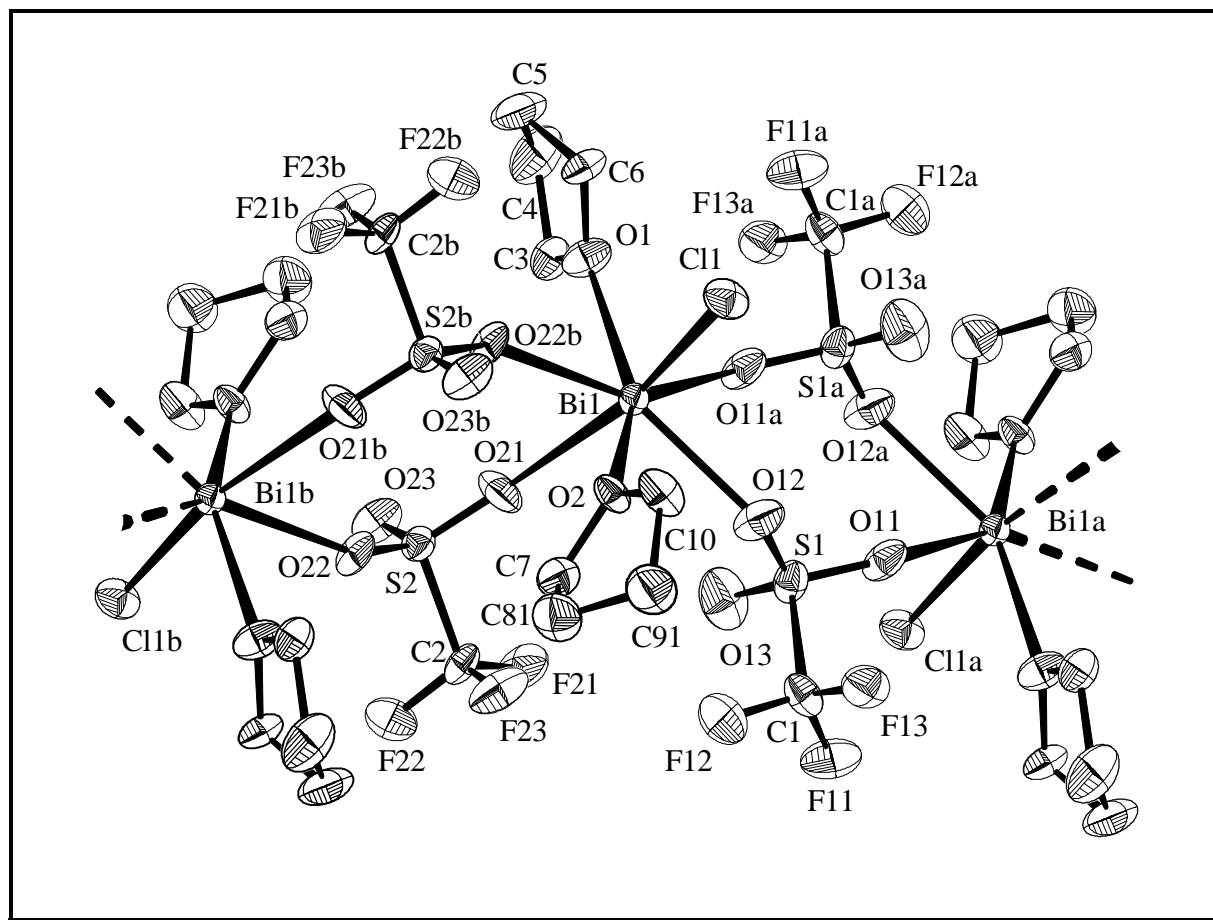
Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
F1	0.1744(6)	0.5000	-0.2889(18)	0.279(17)
F2	0.0907(9)	0.3938(16)	-0.4570(15)	0.224(7)
F3	0.2621(6)	0.5000	0.236(2)	0.34(2)
F4	0.2399(5)	0.3916(15)	0.4119(19)	0.249(8)

U_{ij} -Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U_{11}	U_{22}	U_{33}	U_{12}	U_{13}	U_{23}
Bi1	0.0497(3)	0.0495(3)	0.0516(3)	0.0000	0.0146(2)	0.0000
O1	0.105(5)	0.080(5)	0.083(4)	-0.004(4)	0.057(4)	0.005(4)
C1	0.064(7)	0.084(12)	0.052(7)	0.000	0.026(6)	0.000
C2	0.135(17)	0.137(18)	0.077(10)	0.0000	0.059(11)	0.000
O2	0.056(4)	0.076(5)	0.079(4)	0.006(3)	-0.002(3)	0.010(3)
C3	0.041(6)	0.088(11)	0.051(6)	0.000	0.008(5)	0.000
C4	0.067(10)	0.136(17)	0.081(10)	0.000	-0.006(8)	0.000
C5	0.074(8)	0.045(7)	0.048(6)	0.000	0.035(5)	0.000
C6	0.036(5)	0.061(8)	0.086(8)	0.000	0.021(5)	0.000
C7	0.071(7)	0.057(7)	0.033(5)	0.000	0.003(5)	0.000
C8	0.179(19)	0.090(13)	0.114(13)	0.000	0.116(14)	0.000
C9	0.039(7)	0.110(15)	0.166(17)	0.000	0.028(9)	0.000
C10	0.145(16)	0.116(16)	0.050(8)	0.000	-0.033(9)	0.000
F1	0.082(8)	0.64(6)	0.136(12)	0.000	0.062(8)	0.000
F2	0.293(15)	0.274(14)	0.185(10)	-0.085(10)	0.189(11)	-0.069(12)
F3	0.049(7)	0.76(7)	0.211(18)	0.000	0.056(9)	0.000
F4	0.094(6)	0.238(13)	0.302(16)	0.087(12)	-0.087(9)	-0.009(7)

Ergebnisse der Strukturbestimmung von *catena*-Poly[bis(μ -trifluormethansulfonato- κ^2O, κ^2O')-bis(tetrahydrofuran- κ^2O)bismutchlorid (**31**)



(Symmetrie-Codes: a = -x, -y, -z; b = -x, -y, 1-z)

Ortskoordinaten und äquivalente isotrope U-Werte [\AA]

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
Bi1	0.06495(4)	0.09286(4)	0.20999(3)	0.0214(2)
Cl1	0.2291(3)	0.2636(3)	0.0557(3)	0.0375(7)
S1	0.1125(3)	-0.1632(3)	0.0643(3)	0.0315(7)
O11	0.1031(9)	-0.1277(9)	-0.0637(9)	0.039(2)
O12	0.1906(10)	-0.0666(10)	0.0839(9)	0.046(2)
O13	-0.0267(10)	-0.2068(12)	0.1592(10)	0.063(3)
C1	0.2607(5)	-0.3149(4)	0.1592(10)	0.033(3)
F11	0.2047(6)	-0.4126(5)	0.0654(6)	0.056(2)
F12	0.2882(7)	-0.3532(5)	0.1897(6)	0.062(2)
F13	0.3937(6)	-0.2859(5)	-0.0066(6)	0.0451(18)
S2	-0.1802(3)	-0.1583(3)	0.5411(3)	0.0262(6)
O21	-0.1193(10)	-0.0705(9)	0.5411(3)	0.0262(6)
O22	-0.0856(8)	-0.1679(9)	0.6241(8)	0.043(2)
O23	-0.3499(9)	-0.1451(9)	0.5908(9)	0.031(3)
C2	-0.1322(4)	-0.3284(5)	0.5223(4)	0.031(3)
F21	-0.2066(7)	-0.3367(5)	0.4443(6)	0.050(2)
F22	-0.1784(7)	-0.4189(5)	0.6313(6)	0.058(2)
F23	0.0229(7)	-0.3513(5)	0.4778(6)	0.053(2)
O1	-0.1391(7)	0.2784(7)	0.2330(8)	0.037(2)

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C3	-0.3043(7)	0.2592(10)	0.2843(11)	0.035(3)
H31	-0.3242	0.2044	0.3709	0.045
H32	-0.3394	0.2157	0.2380	0.045
C5	-0.2649(10)	0.4767(13)	0.2785(14)	0.055(4)
H51	-0.2834	0.5727	0.2384	0.072
H52	-0.2636	0.4615	0.3640	0.072
C6	-0.1117(11)	0.4149(8)	0.2074(11)	0.036(3)
H61	-0.0910	0.4618	0.1188	0.047
H62	-0.0218	0.4185	0.2365	0.047
C4	-0.3891(12)	0.4006(11)	0.2722(15)	0.061(4)
H41	-0.4182	0.4394	0.1935	0.079
H42	-0.4842	0.4006	0.3400	0.079
O2	0.3048(6)	-0.0250(6)	0.2622(6)	0.0286(18)
C7	0.3008(7)	-0.1516(8)	0.3582(8)	0.038(3)
H71	0.2636	-0.2178	0.3361	0.049
H72	0.2307	-0.1420	0.4364	0.049
C10	0.4661(7)	-0.0037(9)	0.1941(9)	0.042(3)
H101	0.5010	0.0659	0.2133	0.055
H102	0.4762	0.0236	0.1051	0.055
C81	0.4714(10)	-0.1941(13)	0.3690(11)	0.050(7)
H811	0.4952	-0.1543	0.4235	0.065
H812	0.4926	-0.2914	0.391	0.065

Fortsetzung

Atom	x/a	y/b	z/c	U _(eq)
C91	0.5643(8)	-0.1378(11)	0.2346(13)	0.055(7)
H911	0.6722	-0.1253	0.2291	0.071
H912	0.5679	-0.1956	0.1853	0.071
C82	0.4673(11)	-0.2247(8)	0.3310(13)	0.043(12)
H821	0.4934	-0.2853	0.4067	0.056
H822	0.4793	-0.2749	0.2734	0.056
C92	0.5684(7)	-0.1072(14)	0.2726(12)	0.036(11)
H921	0.5838	-0.0750	0.3355	0.046
H922	0.6713	-0.1314	0.2215	0.046

U_{ij}-Werte [\AA^2] des Temperaturfaktors

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
Bi1	0.0215(3)	0.0222(3)	0.0212(3)	-0.0073(2)	-0.0058(2)	-0.0019(2)
Cl1	0.030(1)	0.033(2)	0.039(2)	-0.002(1)	-0.001(1)	-0.008(1)
S1	0.026(1)	0.042(2)	0.029(2)	-0.016(1)	-0.009(1)	0.006(1)
O11	0.042(4)	0.042(6)	0.051(6)	-0.030(5)	-0.028(4)	0.012(4)
O12	0.047(5)	0.041(6)	0.062(7)	-0.029(5)	-0.029(4)	0.012(4)
O13	0.033(5)	0.087(9)	0.047(6)	-0.010(6)	-0.001(4)	0.005(5)
C1	0.027(5)	0.039(8)	0.027(7)	0.001(6)	-0.006(5)	-0.007(5)
F11	0.062(5)	0.032(5)	0.083(6)	-0.021(4)	-0.019(4)	-0.013(4)

Fortsetzung

Atom	U ₁₁	U ₂₂	U ₃₃	U ₁₂	U ₁₃	U ₂₃
F12	0.079(6)	.057(6)	0.047(5)	-0.006(4)	-0.033(4)	0.008(4)
F13	0.034(3)	0.041(5)	0.048(5)	-0.010(4)	-0.003(3)	0.004(3)
S2	0.028(1)	0.027(2)	0.027(29)	-0.011(1)	-0.006(1)	-0.005(1)
O21	0.060(5)	0.034(5)	0.032(5)	0.008(4)	-0.016(4)	-0.016(4)
O22	0.036(4)	0.045(6)	0.041(5)	-0.030(4)	-0.021(4)	0.001(4)
O23	0.025(4)	0.048(6)	0.060(6)	-0.030(5)	-0.010(4)	0.000
C2	0.034(6)	0.037(7)	0.033(7)	-0.024(6)	-0.011(5)	-0.001(5)
F21	0.063(5)	0.047(5)	0.062(5)	-0.030(4)	-0.032(4)	-0.002(4)
F22	0.077(5)	0.034(5)	0.052(5)	-0.001(4)	-0.006(4)	-0.021(4)
F23	0.034(4)	0.049(5)	0.085(6)	-0.041(5)	-0.006(4)	-0.001(3)
O1	0.028(4)	0.036(5)	0.057(6)	-0.024(5)	-0.016(3)	0.004(3)
C3	0.025(5)	0.042(8)	0.037(7)	-0.018(6)	-0.002(5)	-0.002(5)
C5	0.060(8)	0.032(8)	0.071(10)	-0.027(8)	-0.06(7)	0.003(6)
C6	0.04029	0.027(6)	0.047(6)	-0.022(5)	-0.009(5)	-0.001(4)
C4	0.034(7)	0.078(12)	0.071(11)	-0.043(10)	0.006(7)	0.002(7)
O2	0.021(3)	0.031(5)	0.024(4)	0.002(4)	-0.007(3)	0.001(3)
C7	0.039(6)	0.034(8)	0.040(8)	-0.014(6)	-0.010(5)	0.000(5)
C10	0.026(6)	0.050(9)	0.036(8)	0.003(6)	-0.006(5)	-0.001(5)
C81	0.044(9)	0.052(10)	0.049(10)	-0.011(8)	-0.018(7)	0.007(7)
C91	0.047(10)	0.054(10)	0.052(10)	-0.011(8)	-0.009(7)	0.005(7)
C82	0.038(14)	0.046(15)	0.046(15)	-0.017(10)	-0.013(9)	0.002(9)
C92	0.034(13)	0.034(14)	0.037(14)	-0.015(9)	-0.005(8)	0.005(8)

Dank:

An dieser Stelle möchte ich allen danken, die mich während meines Studiums, innerhalb und außerhalb der Universität, freundlich begleitet und durch ihre Unterstützung zum Gelingen dieser Arbeit beigetragen haben.

Lebenslauf

Name: Vera Reiland

Geburtsdatum: 21.02.1970

Geburtsort: Trier

Nationalität: deutsch

Familienstand: ledig

Schulbildung:	<i>1976-1980</i>	Grundschule Reichertsberg Trier
	<i>1980-1989</i>	Angela-Merici-Gymnasium Trier
	<i>Mai 1989</i>	Allgemeine Hochschulreife

Studium:	<i>1989-1991</i>	Grundstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
	<i>1991-1995</i>	Hauptstudium der Chemie an der Universität Kaiserslautern
	<i>September 1995- Juli 2000</i>	Anfertigung der Doktorarbeit im Arbeitskreis von Herrn Prof. Dr. W. Frank, Universität Kaiserslautern
	<i>7. Juli 2000</i>	Tag der wissenschaftlichen Aussprache